

Methyldyntrikobalt-nonacarbonyl-Cluster- Systeme mit Elementen der III. Hauptgruppe —— Präparative und strukturelle Aspekte

Inaugural-Dissertation

**zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

von

Volker Bätzel

aus Eschwege

Marburg/Lahn 1975

Methyldyntrikobalt-nonacarbonyl-Cluster- Systeme mit Elementen der III. Hauptgruppe — Präparative und strukturelle Aspekte

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

von

Volker Bätzel

aus Eschwege

Marburg/Lahn 1975



Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am : 24.01.1975

Tag der mündlichen Prüfung am: 5.02.1975

Berichterstatter : Prof. Dr. G. Schmid

Mitberichterstatter: Prof. Dr. U. Müller

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1972 bis November 1974 im Fachbereich Chemie der Universität Marburg unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. G. Schmid

durchgeführt. Meinem Lehrer danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen und Anregungen, sowie seiner jederzeit gewährten großzügigen Unterstützung.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552328_0007

Meinen Eltern

und meiner Frau

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
I. Einleitung	2
1. Allgemeines	2
2. Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl- -Cluster-Verbindungen	3
2.1. Verbindungen des Typs: $(CO)_9Co_3C-Y$	3
2.1.1. Darstellung	4
2.1.2. Eigenschaften	4
2.1.3. Spektroskopische Befunde	5
2.2. Verbindungen des Typs: $(CO)_9Co_3CO-L$	7
2.2.1. Eigenschaften	9
2.2.2. Spektroskopische Befunde	9
2.3. Verbindungen des Typs: $(CO)_6Co_3[COBX_2N(C_2H_5)_3]_2$	10
2.4. Verbindungen des Typs: $(CO)_9Co_3E$ (E = Hauptgruppenelement)	11
2.5. Verbindungen des Typs: $(CO)_9Co_3E-Y$ (E = Silicium, Germanium und Zinn)	15
2.6. Verbindungen mit zwei Co_3C - Cluster- einheiten	16
2.7. Das Anion: $[(CO)_9Co_3CO]^-$ und das Acylium- -Kation: $[(CO)_9Co_3C-CO]^+$	17
2.7.1. Das Anion: $[(CO)_9Co_3CO]^-$	17
2.7.2. Das Acylium-Kation: $[(CO)_9Co_3C-CO]^+$	18

	Seite
2.8.	Zum chemischen Verhalten 19
2.8.1.	Substitution von CO-Gruppen 19
2.8.2.	Reaktionen am Liganden 20
II.	Aufgabenstellung 22
B.	Darstellung der Ergebnisse 23
I.	Versuche zur Darstellung von 1:1-Adduk- ten der Form $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{MX}_3$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al},$ $\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) 24
1.	Allgemeines 24
2.1.	Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Bortri- halogeniden bei Raumtemperatur 26
2.2.	Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Aluminium- halogeniden bei Raumtemperatur 29
2.2.1.	Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{Co} \cdot \text{AlCl}_3$ 29
2.2.2.	Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit AlJ_3 31
2.3.	Diskussion der Ergebnisse 31
3.	Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit GaBr_3 , InBr_3 und TlCl_3 33
3.1.	Allgemeines 33
3.2.1.	Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ 33
3.2.2.	Eigenschaften 33
3.2.3.	Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ 34
3.2.4.	Eigenschaften 34
3.2.5.	Reaktionen von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ mit Donor-Liganden 35

	Seite
3.2.5.1.	Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4$, $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)_4$, $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4$ - $-(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$ und $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{Py})_4$ 35
3.2.5.2.	Eigenschaften 36
3.3.	Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit InBr_3 und TiCl_3 36
3.3.1.	Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ und $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 36
3.3.2.	Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit TiCl_3 37
3.4.	Physikalisch-Chemische Untersuchungen .. 37
3.4.1.	Beschreibung und Auswertung der IR-Spektren 37
3.4.2.	Leitfähigkeitsmessungen 43
3.4.3.	Magnetische Messungen 43
3.5.	Diskussion der Ergebnisse 49
II.	Versuche zur Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ - Cluster-Verbin- dungen ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) .. 54
1.	Allgemeines 54
2.	Darstellung und Eigenschaften von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 54
2.1.	Darstellung 54
2.2.	Eigenschaften 55
3.	Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Br_3BPPH_3 56

4.	Darstellung und Eigenschaften von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	56
5.	Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{Br}_3\text{GaN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	57
6.	Physikalisch-Chemische Untersuchungen ..	58
6.1.	Beschreibung und Auswertung der IR-Spektren der Komplexe $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).	58
6.2.	Kernresonanzuntersuchungen	65
6.2.1.	^1H -NMR-Untersuchungen	65
6.2.2.	^{11}B -NMR-Untersuchungen	66
6.3.	Massenspektroskopische Untersuchungen ..	66
7.	Strukturvorschlag für die Komplexe $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{B}; \text{X} = \text{F},$ $\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ und $\text{M} = \text{Al}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	67
III.	Zum Reaktionsmechanismus der Bildung von Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl- -Cluster-Verbindungen	68
1.	Allgemeines	68
2.	Diskussion	69
3.	Folgerungen	77
IV.	Versuche zur Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E}$ - -Cluster-Verbindungen ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga},$ In, Tl)	79
1.	Allgemeines	79

	Seite
2.1. Umsetzung von $(Tl)Na[Co(CO)_4]$ mit BBr_3	81
2.2. Umsetzung von $[Co(CO)_4]^-$ mit $Br_3BN(C_2H_5)_3$	82
2.3. Physikalisch-Chemische Untersuchungen und Struktur	83
2.4. Umsetzung von $[Co(CO)_4]^-$ mit BJ_3 bzw. $AlBr_3$ in Gegenwart von $N(C_2H_5)_3$	85
2.5. Umsetzung von $[Co(CO)_4]^-$ mit $InBr_3$ in Gegenwart von $N(C_2H_5)_3$	86
2.6. Photolyse und Thermolyse von $In[Co(CO)_4]_3$	86
3. Zusammenfassung der Ergebnisse	87
C. Röntgenstrukturuntersuchung von $(CO)_9Co_3COBCl_2N(C_2H_5)_3$	89
I. Allgemeines	90
II.1. Kristallzüchtung und Vorbereitung der Meßprobe	90
2. Bestimmung der Kristalldaten	91
3. Bestimmung der Interferenzintensitäten .	92
4. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur	93
III. Diskussion der Ergebnisse	99
IV. Verzeichnis der verwendeten Rechenprogramme	103

	Seite
D. Beschreibung der Versuche	104
I. Allgemeine Arbeitsmethoden und Geräte	105
II. Chemische Analysenmethoden	105
III. Physikalisch-Chemische Methoden	108
IV. Ausgangsverbindungen	109
V. Ausgangspräparate	110
VI. Versuchsbeschreibungen	114
Versuch 1: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BBr_3	114
Versuch 2: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BCl_3	114
Versuch 3: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BJ_3	115
Versuch 4: Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{AlCl}_3$	115
Versuch 5: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit AlJ_3	116
Versuch 6: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$	116
Versuch 7: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$..	117
Versuch 8: Umsetzung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ mit THF ..	117
Versuch 9: Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$	118
Versuch 10: Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$..	118
Versuch 11: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit TiCl_3	118
Versuch 12: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4$.	119
Versuch 13: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)_4$.	120
Versuch 14: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$..	120
Versuch 15: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$..	121
Versuch 16: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})$ aus $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$	121
Versuch 17: Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$..	121

	Seite
Versuch 18: Umsetzung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ mit Pyridin	122
Versuch 19: Umsetzung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ mit Pyridin bei 80°C	122
Versuch 20: Umsetzung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ mit $\text{P}(\text{but})_3$	123
Versuch 21: Umsetzung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ mit AsPh_3	123
Versuch 22: Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_3(\text{CO})_4(\text{THF})_2\text{BF}_4$	124
Versuch 23: Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	125
Versuch 24: Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	125
Versuch 25: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{Br}_3\text{GaN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	126
Versuch 26: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Br_3BPPH_3 ..	127
Versuch 27: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{H}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	128
Versuch 28: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BBr_3 bei 60°C [Darstellung von $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$]	128
Versuch 29: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit GaBr_3 bei 60°C	129
Versuch 30: Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit BBr_3	129
Versuch 31: Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	130

	Seite
Versuch 32: Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit BBr_3 in Gegenwart von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$] ..	130
Versuch 33: Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit AlBr_3 in Gegenwart von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	131
Versuch 34: Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit BJ_3 in Gegenwart von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	132
Versuch 35: Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit InBr_3 in Gegenwart von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	133
Versuch 36: UV-Bestrahlung von $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ in Benzol und Pentan	133
Versuch 37: UV-Bestrahlung von $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ in Benzol in Gegenwart von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	134
Versuch 38: Thermolyse von $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ in Benzol	134
Versuch 39: Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ mit AlBr_3	134
VII. Leitfähigkeitsmessungen	135
Versuch 40: Leitfähigkeitsmessung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ in Acetonitril	135
Versuch 41: Leitfähigkeitsmessung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4 -$ $-(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ in Acetonitril	136
Versuch 42: Leitfähigkeitsmessung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4 -$ $-(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ in Tetrahydrofuran	136
VIII. Magnetische Messungen	136
1. Allgemeines	136
2. Meßdaten	138

	Seite
2.1. $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$	138
2.2 $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$	139
2.3 $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$	141
E. Zusammenfassung	142
F. Literaturverzeichnis	148

Verzeichnis der benutzten Abkürzungen

Ar	Aryl
Cp	Cyclopentadienyl-Anion
² D	2 Elektronendonator
⁴ D	4 Elektronendonator
⁶ D	6 Elektronendonator
E	Hauptgruppenelement
i.H.V.	im Hochvakuum
L	Ligand
M	Metall
P(but) ₃	Tri-n-butylphosphin
PCy ₃	Tricyclohexylphosphin
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
R	organischer Substituent
RT	Raumtemperatur
TPE	1,2 Bis-(tetraphenyl)- -diphosphino-äthan
X	Halogen
Y	beliebiger Ligand

A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

I. Einleitung

1. Allgemeines

In den letzten Jahrzehnten sind die Reaktionen ^{1,2} und Strukturen ^{3,4} von Uebergangsmetallcarbonyl-Cluster-Verbindungen ^{5,6,7} recht intensiv untersucht worden. Man kennt zahlreiche tetraedrische, quadratisch-pyramidale und oktaedrische Clusterverbindungen, hauptsächlich der Elemente Kobalt, Eisen und Nickel.

1958 berichteten R. Markby et al ⁸ über eine neue Verbindung der Zusammensetzung $(CO)_9Co_3-C_2H_3$, erhalten durch die Reaktion einer methanolischen Lösung von $Co_2(CO)_6(CH\equiv CH)$ mit wässriger Schwefelsäure. Durch diese Synthese war ein neuartiger dreikerniger Komplex und damit die Substanzklasse der Methyldytrikobalt-nonacarbonyl-Cluster-Verbindungen $(CO)_9Co_3C-Y$ entdeckt worden. Seither wurde mit zunehmendem Interesse auf diesem Gebiet gearbeitet, um die Struktur und das chemische Verhalten derartiger Verbindungen zu erforschen. Eine fast unübersehbare Menge analoger Komplexe existieren heute ($Y = F, Cl, Br, J, CH_3, C_2H_5, C_6H_5, COOH, etc$) und mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden konnte die Struktur eindeutig festgelegt werden. Sie ergab sich als Co_3C -Tetraeder mit idealer C_{3v} -Symmetrie (Punktgruppe C_{3v}) mit nur endständigen Carbonylgruppen.

Komplexe, in denen das Kohlenstoffatom durch andere Hauptgruppenelemente ersetzt ist, sind dagegen in nur

beschränkter Anzahl bekannt geworden. So berichteten E. Klumpp, G. Bor, L. Marko ^{9,10} und andere ^{11,12} von der Synthese Schwefel- haltiger Cluster, z.B. $(CO)_9Co_3S$ und $(CO)_9Co_3S-C_6H_5$. Weiter wurden Co_3E - Cluster mit $E = \text{Aluminium}^{13}$, Gallium ¹⁴, Selen ¹⁵, Tellur ¹⁶, Germanium ¹⁷ und Phosphor ¹⁸ beschrieben.

Ueberraschend erscheint dagegen, daß noch keine Silylidynverbindungen $(CO)_9Co_3Si-Y$ hergestellt werden konnten. Im $(CO)_9Co_3COSi(CH_3)_3$ ¹⁹ ist das Silicium Bestandteil des Liganden und nicht des Clusterstrukturelementes. Eine entsprechende Verbindung des Bors ist seit 1968 bekannt. F. Klanberg et al ²⁰ erhielten durch Reaktion von H_2BNR_3 ($R = CH_3, C_2H_5$) mit Dikobaltoktacobonyl Bor- haltige Komplexe $(CO)_9Co_3COBH_2NR_3$, deren strukturelle Zugehörigkeit zu den Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Cluster-Verbindungen durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde. $(CO)_9Co_3COBH_2N(C_2H_5)_3$ ist auch auf anderem Wege zugänglich ²¹. Später wurden Bor- und Aluminium- haltige Clusterverbindungen durch Umsetzungen von Dikobaltoktacobonyl mit $X_3MN(C_2H_5)_3$ ($X = Cl, Br; M = B, Al$) der Form $(CO)_9Co_3COMX_2N(C_2H_5)_3$ dargestellt und in die Reihe der $(CO)_9Co_3COL$ - Systeme eingereiht ²².

2. Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Cluster-Verbindungen

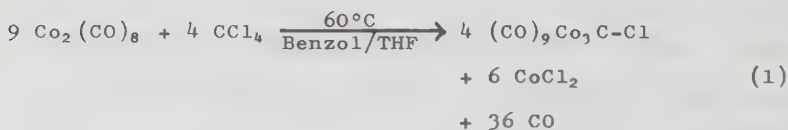
2.1. Verbindungen des Typs: $(CO)_9Co_3C-Y$ ^{1-3,23-26}

Die besondere Bedeutung dieser Verbindungen ergibt sich

aus der relativ leichten Darstellung, der für Kobaltcarbonyl überraschenden Beständigkeit und der sich im Massenspektrum erweisenden hohen Festigkeit der Co-C-Y-Bindung. Mit Y = F, Cl, Br, J ²⁷⁻³³, H ^{27,28,34}, CH₃ ^{27,35,36}, C₂H₅ ^{37,38}, COOH ³⁹, COOCH₃ ^{27,28,33}, CHO ⁴⁰, etc ⁴¹ soll die Vielzahl derartiger Verbindungen nur angedeutet werden.

2.1.1. Darstellung

Zur Darstellung von Verbindungen des Typs (CO)₉Co₃C-Y setzt man Dikobaltoctacarbonyl oder Natrium-(tetracarbonyl)-kobaltat (-I), Na[Co(CO)₄], mit dem jeweiligen organischen Reagens YCX₃ um. Es werden auch andere Methoden beschrieben ^{36,42}. Stellvertretend für die große Zahl von Reaktionen seien nur zwei Gleichungen formuliert, Gl.(1) und Gl.(2):



2.1.2. Eigenschaften

Die zumeist rot-violetten bis schwarzen Verbindungen sind für Clusterkomplexe außergewöhnlich flüchtig, sodaß ihre

Reinigung oft durch Vakuumsublimation, in einigen Fällen sogar durch Wasserdampfdestillation⁴³, möglich ist. Die geringe chemische Reaktionsfähigkeit, die Löslichkeit in unpolaren organischen Solventien, und ihr Diamagnetismus sind weitere typische Eigenschaften.

2.1.3. Spektroskopische Befunde

Unsere Kenntnisse über die Struktur gehen hauptsächlich auf Untersuchungen von P.W. Sutton, L.F. Dahl⁴⁴ und B.H. Robinson, W.S. Tham⁴⁵ zurück, die die von U. Krüerke und W. Hübel³⁷ vorgeschlagene Struktur des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-CH}_3$ mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse beweisen konnten, (Abb. 1).

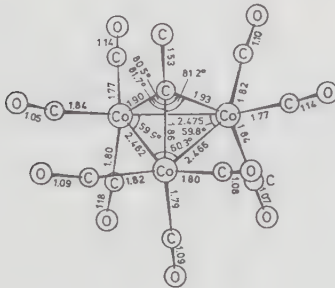


Abb. 1: Struktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-CH}_3$

Danach besitzt das Molekül ideale C_{3v} -Symmetrie und hat eine apikale Aethylidyngruppe, welche durch drei symmetrische Kohlenstoff-Kobalt- σ -Bindungen die $(CO)_3Co_3$ -Einheit bildet. Die drei äquivalenten $Co(CO)_3$ -Gruppen sind untereinander durch Metall-Metall-Bindungen verknüpft, die einen Kobalt-Kobalt-Abstand von $2,47 \text{ \AA}$ ⁴⁴ besitzen, der mit dem Abstand im Dikobaltoktacarbonyl selbst $(2,52 \text{ \AA})$ ⁴⁶ oder im Metall $(2,51 \text{ \AA})$ ⁴⁷ vergleichbar ist. Das Anknüpfen des organischen Teils an das $(CO)_3Co_3$ -Fragment kann in der 'Valence-Bond-Terminologie' durch Wechselwirkung eines tetraederähnlichen Kohlenstofforbitals mit einem oktaederähnlichen Orbital jedes der drei Kobaltatome erklärt werden. MO-Betrachtungen der Bindungsverhältnisse in Metallatom-Clustern stellten F.A. Cotton und T.E. Haas⁴⁸ auf, was von anderen Autoren auf die $(CO)_3Co_3C-Y$ -Cluster übertragen wurde⁴⁹⁻⁵¹.

Auch eine eingehende Analyse der IR-Daten von G. Bor^{52,53} und anderen⁵⁴, die auf der C_{3v} -Symmetrie basierte, forderte eine Struktur, die auf einem Co_3C -System aufbaut und nur terminale Carbonylgruppen besitzen sollte. Im Spektrum selbst werden vier Carbonylbanden im Bereich von 2000 bis 2111 cm^{-1} , eine $Co-C-Y$ -Bande bei etwa 650 cm^{-1} und fünf $Co-CO$ -Banden im Bereich 470 bis 560 cm^{-1} beobachtet³⁸. Die in einigen Fällen schwach auftretenden Schwingungen im Bereich von 1970 bis 1984 cm^{-1} sind ^{13}CO -Absorptionen²⁷ zuzuordnen.

Im Fragmentierungsschema der Massenspektren^{45,55} zeigen

sich in allen Fällen die Molekülionen und der zu erwartende CO-Abbau. Erst danach erfolgt der Zerfall in Co_2C^+ - und CoC^+ - Bruchstücke.

2.2. Verbindungen des Typs: $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-L}$

Analog den in 2.1. beschriebenen Verbindungen liegt auch hier die $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-}$ Gruppierung vor. Der Ligand L wird über ein Sauerstoffatom gebunden, (Abb. 2).

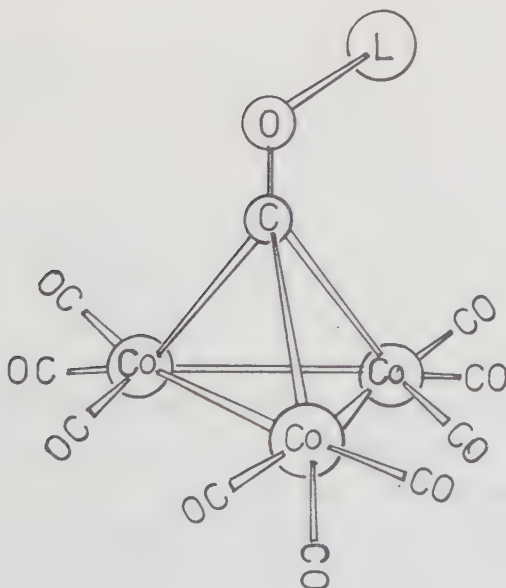
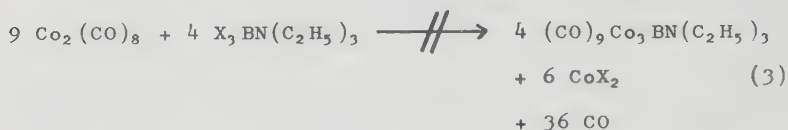
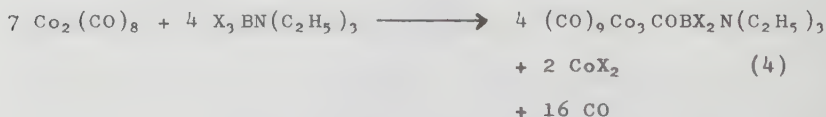


Abb. 2: Struktur von Verbindungen des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-L}$

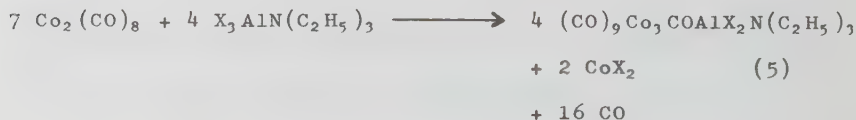
Silicium enthaltende Komplexe sind mit $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiR}_3$ ¹⁹, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSi}(\text{Ph}_2)\text{Co}(\text{CO})_4$ ²¹, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_3$ ⁵⁶ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_2\text{CH}_3$ ⁵⁶ beschrieben worden. Zu Bor- haltigen Verbindungen kommt man bei Umsetzungen von Dikobaltoktacobonyl mit H_3BNR_3 ²⁰ oder $\text{X}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ im Molverhältnis 9:4 ²², wobei jedoch in keinem Fall Reaktion nach Gl.(3) eintritt,



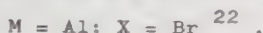
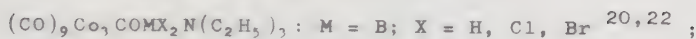
sondern das Bor Bestandteil des Liganden L bleibt und idealisiert nach Gl.(4) reagiert:



Demnach erfüllt $\text{X}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nicht die gleichen Funktionen wie CCl_4 , was zur Bildung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ führen müßte. Analoges Reaktionsverhalten haben Aluminiumhalogenide gezeigt, die gemäß Gl.(5) Aluminium- haltige Clusterkomplexe bilden:



So konnten bisher dargestellt werden:



2.2.1. Eigenschaften

Die genannten Verbindungen stellen dunkelrote bis schwarze Kristalle dar, die sich in organischen Solventien mit intensiv roter Farbe lösen. Während die Borverbindungen luftstabil sind, hydrolysieren die Aluminiumkomplexe schnell.

2.2.2. Spektroskopische Befunde

Die IR-Spektren sind im $\nu(\text{CO})$ -Bereich nahezu identisch und gut mit $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-Y}$ -Spektren vergleichbar. Sie weisen vier Banden für Absorptionen endständiger Carbonylgruppen auf. Zusätzlich beobachtet man das Auftreten der Bor-Sauerstoff-Schwingung um 1250 cm^{-1} 12,22,57,58.

^{11}B -NMR-Spektren stehen im Einklang mit den zu erwartenden chemischen Verschiebungen für vierbindiges Bor. Auch massenspektroskopische Untersuchungen belegen das Vorliegen eines Co_3C -Clustersystems^{22,58}. Diese Befunde zeigen viele Ähnlichkeiten mit den in 2.1. beschriebenen Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Cluster-Verbindungen und legen daher die formale Zugehörigkeit zu dieser Substanzklasse nahe^{22,58}. Durch die Röntgenstrukturanalyse des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wurde der Beweis erbracht, (Abb. 3)²⁰.



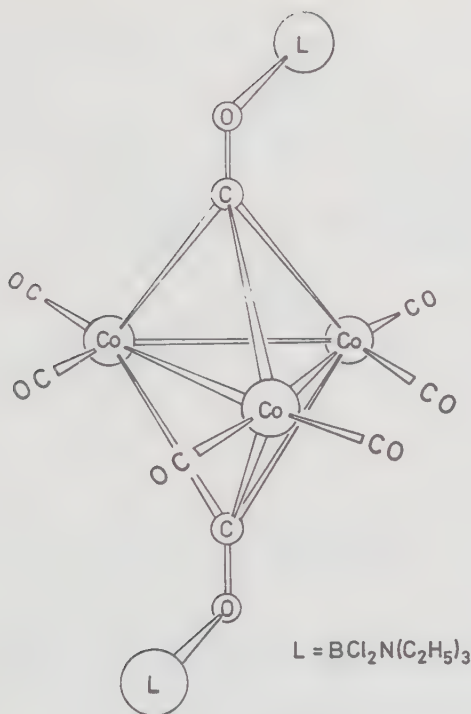


Abb. 4: Strukturvorschlag für $(\text{CO})_6\text{Co}_3[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$

2.4. Verbindungen des Typs: $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E}$ (E = Hauptgruppen- element)

Bei Komplexen des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E}$ handelt es sich um strukturell den $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}$ - Systemen verwandte Verbindungen, wobei das Kohlenstoffatom der Clustereinheit durch ein Heteroatom E ersetzt ist (Abb. 5). K.E. Schwarzhans und Mitarbeiter berichteten kürzlich von der Synthese Aluminium- und Gallium- haltiger Komplexe^{13,14}. Nach Gl.(6) und Gl.(7)

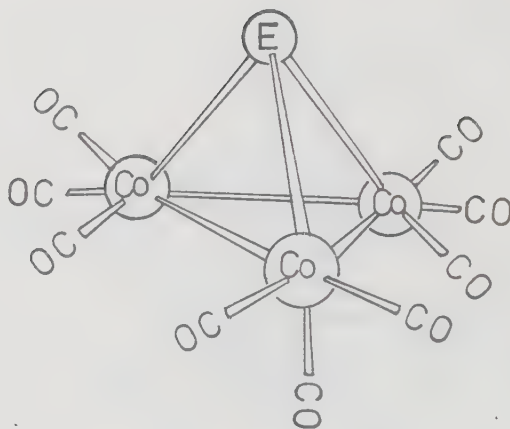
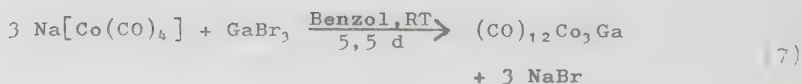
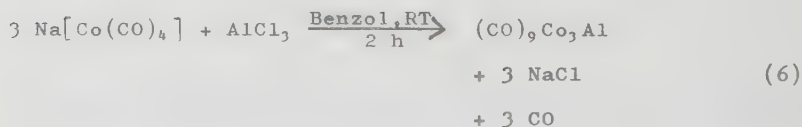


Abb. 5: Struktur von Verbindungen des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E}$

ließen sich $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Al}$ und $(\text{CO})_{12}\text{Co}_3\text{Ga}$ darstellen:



Beide sind instabil gegenüber Luftwirkung, lassen sich im Vakuum sublimieren, wobei jedoch teilweise Zersetzung in Dikobaltektracarbonyl und Tetrakobaltdodecarbonyl eintritt. Die durch physikalisch-chemische Methoden gestützten Strukturvorschläge zeigen, daß sich

die Galliumverbindung wegen der fehlenden Kobalt-Kobalt-Bindungen von den anderen unterscheidet, und die Kobaltatome über Carbonylgruppen miteinander verbunden sind, was durch das IR-Spektrum belegt wird, (Abb. 6).

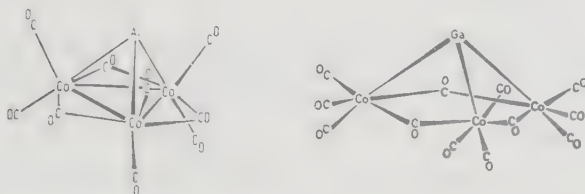


Abb. 6: Strukturvorschläge für $(CO)_9Co_3Al$ und $(CO)_{12}Co_3Ga$

In jüngster Zeit wurde auch die Synthese Phosphorhaltiger Cluster bekannt. $(CO)_9Co_3P=S$ ¹⁸ (Abb. 7) bildet sich bei der Reaktion von $Na[Co(CO)_4]$ mit $Cl_3P=S$ nach Gl.(8):

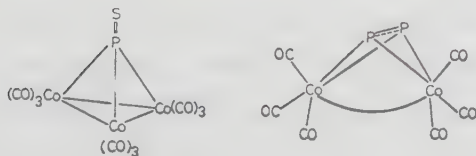
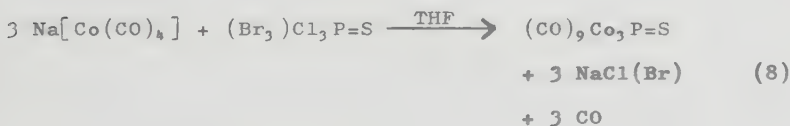


Abb. 7: Strukturvorschläge für $(CO)_9Co_3P=S$ und $(CO)_6Co_2P_2$

Der Versuch, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{P}$ herzustellen, was in Analogie zu Gl.(8) mit PCl_3 versucht wurde, ergab jedoch die P-P-verbrückte Verbindung $(\text{CO})_6\text{Co}_2\text{P}_2$ (Abb. 7). Aus weißem Phosphor und Dikobaltoktacobonyl wurde das Clustersystem $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{P}]_4$ isoliert, das eine P_4 -Einheit enthält, welche über jedes Phosphoratom an eine $(\text{CO})_9\text{Co}_3$ -Gruppe koordiniert ist⁶². Komplexe, in denen das Heteroatom E durch die Chalkogene Schwefel, Selen und Tellur vertreten wird, sind im allgemeinen wenig stabil. Sie besitzen ein ungepaartes Elektron. Röntgenographische und ESR-Untersuchungen zeigten, daß dieses Elektron in einem hauptsächlich aus dxy-Atomorbitalen in der Co_3 -Ebene gebildeten, nicht entarteten antibindenden Orbital der A_2 -Symmetrie lokalisiert ist. Die dadurch geschwächte Metall-Metall-Bindung erklärt die geringere Stabilität des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E}$ -Clusters gegenüber den entsprechenden $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{FeE}$ -Verbindungen^{15, 63-65}. Bekannte Verbindungen dieses Typs sind:

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{S}$ ^{9,10}, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{S-Ph}$ ^{9,10}, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Se}$ ^{15,16},
 $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{FeSe}$ ^{15,16}, $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{FeS}$ ^{34,66-69}, $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{FeTe}$ ^{15,16}.
 $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Te}$ konnte nicht dargestellt werden. Der Beweis ihrer Strukturzugehörigkeit zu den Methylidyn-Cluster-Verbindungen wurde anhand einer Reihe von Röntgenstrukturanalysen erbracht (Abb. 8 und 9)^{12,15,66,67}.

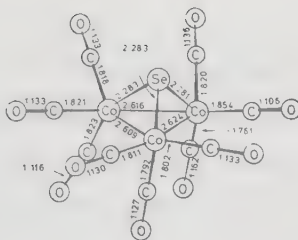
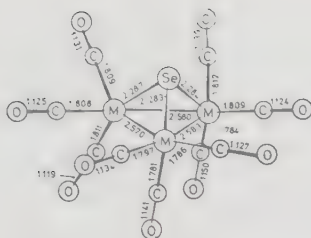
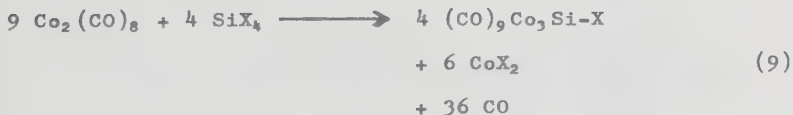


Abb. 8: Struktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_2\text{FeSe}$ **Abb. 9:** Struktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Se}$
Die Co- und Fe- Atome sind statistisch auf die M- Plätze verteilt.

2.5. Verbindungen des Typs: $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E-Y}$ (E = Silicium, Germanium und Zinn)

In Analogie zu den Methyldyn-Cluster-Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-Y}$ war auch die Existenz der Homologen mit Silicium, Germanium und Zinn zu erwarten. So sollten nach Gl.(9),



Silicium- enthaltende Cluster über Siliciumtetrahalogenide, oder monosubstituierte Siliciumhalogenide zu synthetisieren sein, was aber bisher in allen beschriebenen Fällen mißlang.

1961 berichteten S.F.A. Kettle und J.A. Khan von der

Synthese des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si-CH=CH}_2$ aus Dikobaltoktacarbonyl und Tetravinylsilan ^{70,71}. Die Verbindung konnte jedoch von anderen Autoren nicht reproduziert werden ¹⁷. Auch die Existenz von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Sn-C}_4\text{H}_9$ ⁷² konnte nicht bestätigt werden ^{73,74}. Mehrstündiges Sieden einer Lösung von $(\text{CO})_{11}\text{Co}_3\text{Ge-Ph}$ in n-Hexan liefert nach R. Ball ¹⁷ $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge-Ph}$. Die schwarzen Kristalle sind thermisch instabil und leicht oxidierbar. Die analoge Silicium-Verbindung $(\text{CO})_{11}\text{Co}_3\text{Si-Ph}$ reagiert unter Zersetzung ¹⁷.

2.6. Verbindungen mit zwei $\text{Co}_3\text{C-}$ Clustereinheiten

Ersetzt man in $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-Y}$ Y durch eine weitere $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-}$ -Einheit, so gelangt man zur Verbindung $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}]_2$ ^{27,32,75}, von der sich eine Reihe von Derivaten wie $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}]_2\text{C}_2$ ^{29,76-79} und $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}]_2\text{CO}$ ^{76,78,80} ableitet.

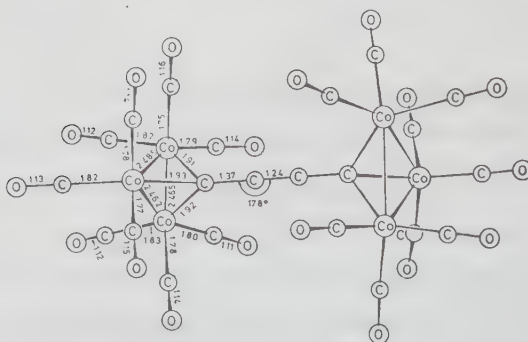


Abb. 10: Struktur von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}]_2\text{C}_2$

Ihre Darstellung gelingt meist durch thermische Dehalogenierung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-X}$ -Verbindungen in teilweise recht hohen Ausbeuten mit und ohne Lösungsmittel. Es existiert auch eine Reihe Phosphin-substituierter Produkte, wie $\text{C}_2[(\text{CO})_8\text{PPh}_3\text{Co}_3\text{C}]_2$ ⁷⁸. Ihre Strukturen sind zum Teil röntgenstrukturanalytisch gesichert^{78,80} (Abb. 10 und 11).



Typen von Carbonylschwingungen bei ca 1600, 1850 und 2000 bis 2080 cm^{-1} . Daher wird folgende Struktur vorgeschlagen, (Abb. 12) ⁸¹:

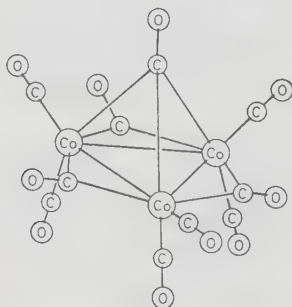
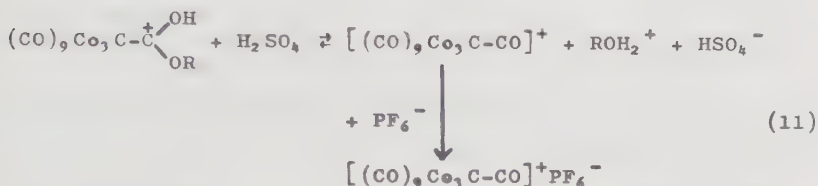


Abb. 12: Strukturvorschlag für das Anion: $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]^-$

$\text{Na}[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]$ reagiert mit $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_2\text{J}$ zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$, und $\text{Li}[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]$ mit R_3SiCl ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiR}_3$ ¹⁹.

2.7.2. Das Acylium-Kation: $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-CO}]^+$

Es bildet sich aus $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-COOH}$ bzw. dessen Estern mit konzentrierter Schwefelsäure, mit wässriger HBF_4 (als BF_4^- -Salz isolierbar) ³⁹, mit HPF_6 (als PF_6^- -Salz isolierbar) in $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ ³⁹, oder aus $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-Cl}$ mit überschüssigem AlCl_3 (als AlCl_4^- -Salz isolierbar) ⁴⁰. In H_2SO_4 erfolgt im Anschluß an die übliche Protonierung aus sterischen und elektronischen Gründen eine Abspaltung von ROH_2^+ , Gl.(10) und Gl.(11):



Mit der Isolierung des Hexafluorophosphat-Salzes eröffnete sich zwanglos ein neuer Weg zu einer Reihe von 'Organofunktionellen-Kobalt-Cluster-Komplexen' ⁸² (siehe 2.1.), da durch Reaktionen mit Alkoholen, Thioalkoholen, Aminen, Amiden und anderen nucleophilen Agentien Acylierung eintritt.

2.8. Zum chemischen Verhalten

In letzter Zeit sind einige Arbeiten bekannt geworden, die sich mit dem chemischen Verhalten der Methylidyn-Cluster beschäftigen. Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten, Reaktionen an diesem System durchzuführen:

1. Substitution von Carbonylgruppen
2. Reaktionen am Liganden

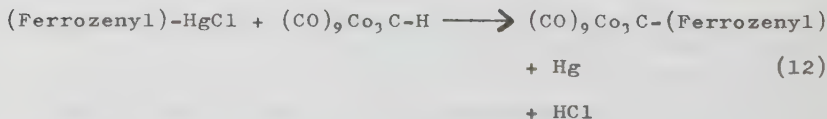
2.8.1. Substitution von CO-Gruppen

In $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{Y}$ -Verbindungen lassen sich je nach Ligand Y und Donor D ein bis drei Carbonylgruppen ersetzen. Die Substitutionsprodukte sind durchweg instabiler als die zugehörigen Stammverbindungen ^{32,75}. Die geringere Stärke

der Kobalt-Donor-Bindung zeigt sich darin, daß sie in Lösung größtenteils dissoziieren, mit anderen Donoren austauschen und mit Kohlenmonoxid - teilweise sogar mit atmosphärischem - schnell unter Rückbildung reagieren. Die Kobalt-Kobalt-Bindung dagegen scheint gestärkt zu sein, denn in Massenspektren werden keine ein- bzw. zweikernigen Kobaltfragmente mehr beobachtet. So kennt man Derivate vom Typ: $(\text{CO})_6^2\text{D}_3\text{Co}_3\text{C-Y}$ ³², $(\text{CO})_7^2\text{D}_2\text{Co}_3\text{C-Y}$ ^{32,75,83}, $(\text{CO})_8^2\text{DCo}_3\text{C-Y}$ ^{32,34}, $(\text{CO})_7^4\text{DCo}_3\text{C-Y}$ ⁸⁴⁻⁸⁶, $(\text{CO})_6^6\text{DCo}_3\text{C-Y}$ ⁸⁷. Strukturell unterscheiden sie sich meist durch das Vorliegen von Carbonylbrücken ^{85,86}.

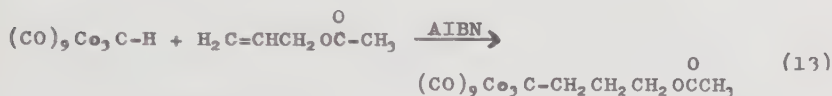
2.8.2. Reaktionen am Liganden

Auf die Möglichkeit der Bildung des Acylium-Kations und seine Reaktionen mit Nucleophilen wurde bereits in 2.7.2. hingewiesen. D. Seyferth et al ^{88,89} führten Alkylierungen und Arylierungen mittels Quecksilber-Organen $(\text{R}_2\text{Hg}$ oder RHgX) am $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-H}$ durch, wobei eine ganze Reihe neuer Methylidyn-Cluster-Verbindungen zugänglich wurde, wie z.B. gemäß Gl.(12):

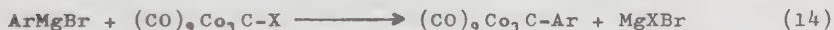


Es wird ein radikalischer Mechanismus vorgeschlagen. Der Beweis des dabei formulierten $(\text{CO})_9\text{Co}_3$ - Radikals wurde ebenfalls von D. Seyferth erbracht, der zeigen konnte,

daß die Reaktion von Allylacetat mit $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-H}$ nach Gl.(13) nur unter Zusatz von Azo-bis-isobutyronitril (Radikalstarter) abläuft ⁹⁰:



Erwähnt sei auch die Verwendung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-Y}$ bei radikalischen Polymerisationen ⁹¹. Mit Grignard-Verbindungen lassen sich ausgehend von Halogen-Methylidyn-Cluster-Komplexen unter nucleophilem Angriff des apikalen Kohlenstoffs nur Aryl- substituierte Cluster entsprechend Gl.(14) erhalten ⁹²:



Organo-Lithium-Verbindungen führen nicht zum Ziel ^{88,92}.

Auch die Friedel-Crafts-Substitution ist ein weiterer wichtiger Syntheseweg zu Arylverbindungen ⁹³, Gl.(15):



II. Aufgabenstellung

Bei der Vielfalt der in der Einleitung beschriebenen bekannten Methyldyntyrikobalt-nonacarbonyl-Cluster-Verbindungen soll in der vorliegenden Arbeit versucht werden, Aufschluß darüber zu erlangen, warum eine Reihe von Elementen (z.B.: C, S, Ge, Se) als Heteroatome in das tetraedrische Clustersystem eingebaut werden können, wogegen andere (z.B.: B und Si), bisher immer als Bestandteile eines Carbonylsauerstoff- gebundenen Liganden auftreten. Da Gründe hierfür mit ziemlicher Sicherheit im Reaktionsmechanismus dieser komplizierten Reaktionen zu suchen sind, sollen die bisher bekannten Reaktionen ²² durch systematische Untersuchungen der Umsetzungen von Dikobaltoktacobonyl bzw. Carbonylkobaltaten (-I) mit weiteren Halogeniden der IIIB-Elemente vervollständigt und zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus' herangezogen werden.

Des weiteren soll durch die Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, die strukturelle Zugehörigkeit der $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ - Verbindungen zu den Methyldyn-Clustersystemen gesichert werden.

B. DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

I. Versuche zur Darstellung von 1:1-Addukten der Form $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{MX}_3$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

1. Allgemeines

Durch Reaktion von Dikobaltoktacobonyl mit AlBr_3 im Molverhältnis 1:1 erhielten P. Chini und R. Ercoli eine gelbe Additionsverbindung der Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$ ^{94,95}, die sehr hydrolyseempfindlich ist und sich an der Luft sofort blauviolett färbt. Da sich durch Reaktion mit Diäthyläther bei -70°C das Dikobaltoktacobonyl nahezu vollständig zurückgewinnen ließ, mußte das Carbonyl selbst im Addukt in seiner Struktur erhalten geblieben sein. Unterstützt wurde diese Annahme durch die gute Uebereinstimmung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen mit denen des reinen Dikobaltoktacobonyls, (Tab. 1).

Tab. 1: $\nu(\text{CO})$ -Daten von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$ (in cm^{-1})

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$
2070	2074
2042	2028
2025	2023
1859	1864, 1859

Dies führte zum folgenden Strukturvorschlag (Abb. 13), bei dem das Aluminium in einer Art Mehrzentrenbindung mit den Elektronen der Kobalt-Kobalt-Bindung in Wechselwirkung tritt.

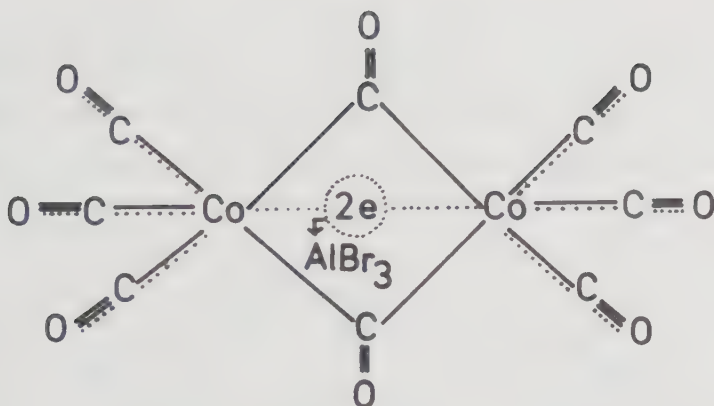


Abb. 13: Strukturvorschlag für $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$ nach
P. Chini und R. Ercoli

Neuere Arbeiten, die in der Hauptsache auf D.F. Shriver zurückgehen, haben gezeigt, daß Carbonylgruppen als basische Zentren mit Lewis-Säuren Addukte bilden können. Eine Reihe von Beispielen wie $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2[\text{COAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ ⁹⁶, $\text{Fe}_4\text{Cp}_4[\text{COAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$ ⁹⁶, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2 \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ⁹⁷ und $\text{Ph}_3\text{P}(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{COAl}(\text{CH}_3)_3]_2$ ⁹⁷, sowie andere ⁹⁸⁻¹⁰³ belegen dies. Bewiesen wurde dieses Lewis-Säure-Base-Bindungsschema anhand einiger Röntgenstrukturen ^{96,100}, aber auch das IR-Spektrum gibt guten Aufschluß darüber. Bei allen Verbindungen tritt nämlich in den Addukten gegenüber dem Ausgangscarbonyl eine neue, meist recht intensive $\nu(\text{CO})$ -Bande auf, die teilweise bis 1500 cm^{-1} langwellig verschoben ist, und ohne Zweifel der koordinierten Carbonylgruppe zuzuordnen ist. Wir berichteten

von der erneuten IR-spektroskopischen Untersuchung des Adduktes $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$ ²², die zu einem anderen Strukturvorschlag führte (Abb. 14), da im Spektrum ebenfalls eine starke Absorption bei 1593 cm^{-1} (Abb. 16) zu erkennen war. D.F. Shriver bestätigte dies in späteren Arbeiten ^{102,103}.

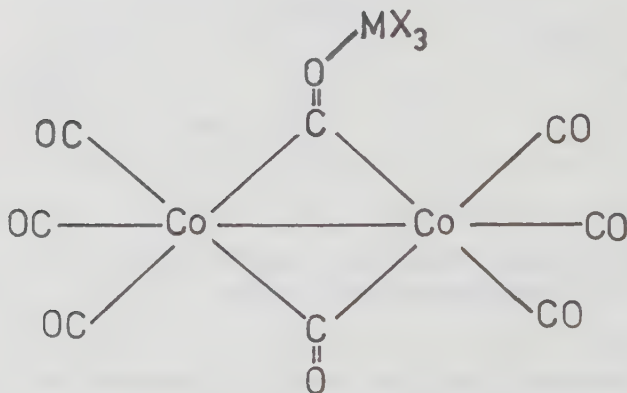


Abb. 14: Strukturvorschlag für $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{MX}_3$ nach G. Schmid und V. Bätzel bzw. D.F. Shriver

Es erscheint interessant, diese Ergebnisse auf andere Elemente der IIIb-Gruppe zu übertragen. Im folgenden soll das Reaktionsverhalten von Dikobaltoktacobonyl gegenüber Bor-, Aluminium-, Gallium-, Indium- und Thalliumhalogeniden bei Raumtemperatur näher studiert werden.

2.1. Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Bortrihalogeniden bei Raumtemperatur

Setzt man Dikobaltoktacobonyl mit Bortrihalogeniden im

Molverhältnis 1:1 in Benzol oder Toluol bei Raumtemperatur miteinander um, so ist äußerlich keine Adduktbildung zu erkennen. Isolierungsversuche, auch bei tiefen Temperaturen, ergaben stets Dikobaltoktacobonyl und die Halogenborane. Des weiteren liefert die Umsetzung mit Bortrijodid Anteile an Kobaltjodid, als Folge der leichteren Spaltbarkeit der Bor-Jod-Bindung. Ein stabiles Addukt, im folgenden immer als $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{MX}_3$ formuliert, ist somit nicht erhältlich. Sollte aber in Lösung wenigstens eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung vorliegen, so müßte die resultierende Vierbindigkeit (sp^3 -Hybridisierung) des Boratoms eine Hochfeldverschiebung im ^{11}B -Kernresonanzspektrum gegenüber den freien Borhalogeniden (sp^2 -Hybridisierung) bewirken, was sich auch bestätigen ließ. In Tab. 2 sind die gefundenen chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ für die Borhalogenide BX_3 und die Addukte $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{BX}_3$ zusammengestellt.

Tab. 2: ^{11}B -Daten für BX_3 und die Addukte $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{BX}_3$ gegen $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als ext. Standard (in ppm)

BX_3	$\delta^{11}\text{B}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{BX}_3$	$\delta^{11}\text{B}$	$\Delta \delta^{11}\text{B}$
BCl_3	-46,5	$\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{BCl}_3$	-30,7	15,8
BBr_3	-39,4	$\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{BBr}_3$	-24,4	15,0
BJ_3	+ 7,1	$\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{BJ}_3$	+12,8	5,7

Abb. 15 zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung von Dikobaltoktacobonyl und Bortribromid im Molverhältnis

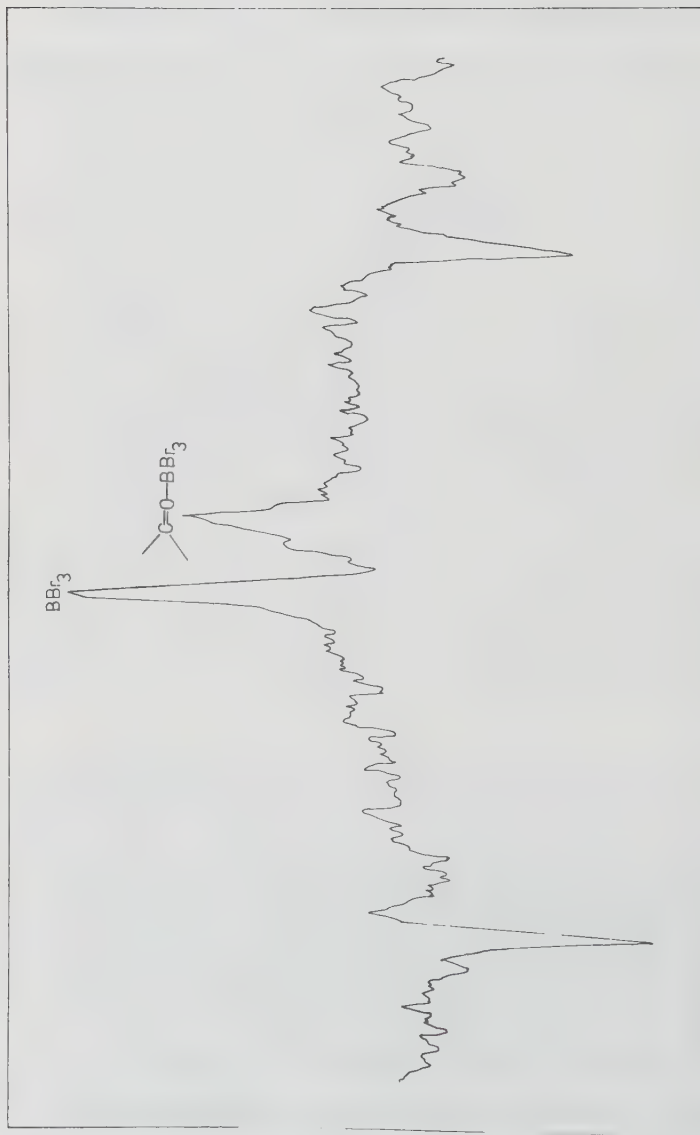


Abb: 15: ^{11}B -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und BBr_3 bei Raumtemperatur in Benzol

1:1 bei Raumtemperatur in Benzol. Das Auftreten von zwei Signalen läßt ein Gleichgewicht gemäß Gl.(16) vermuten:



Diese Befunde lassen sich nur mit einer lockeren Koordination von Bortribromid an eine Brückencarbonylgruppe des Dikobaltoktacobonyls erklären, denn das Signal für die Additionsverbindung liegt für sp^3 -hybridisiertes Bor noch bei relativ niederem Feld. Während das ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BBr_3 beide Signale in vergleichbarer Intensität aufweist, sind die Resonanzsignale für $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BCl_3 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BJ_3 , im Vergleich zu denen von BCl_3 und BJ_3 selbst, sehr schwach. Das Signal für $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{BJ}_3$ konnte nur aus einer deutlichen asymmetrischen Verbreiterung des BJ_3 - Signales ermittelt werden. In beiden Fällen scheint das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Ausgangsverbindungen zu liegen. Aber dennoch sollte sich für alle drei Addukte $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{BCl}_3$, $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{BBr}_3$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{BJ}_3$ prinzipiell der in Abb. 14 wiedergegebene Strukturvorschlag formulieren lassen.

2.2. Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Aluminiumhalogeniden bei Raumtemperatur

2.2.1. Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{AlCl}_3$

Durch Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl mit der äquiva-

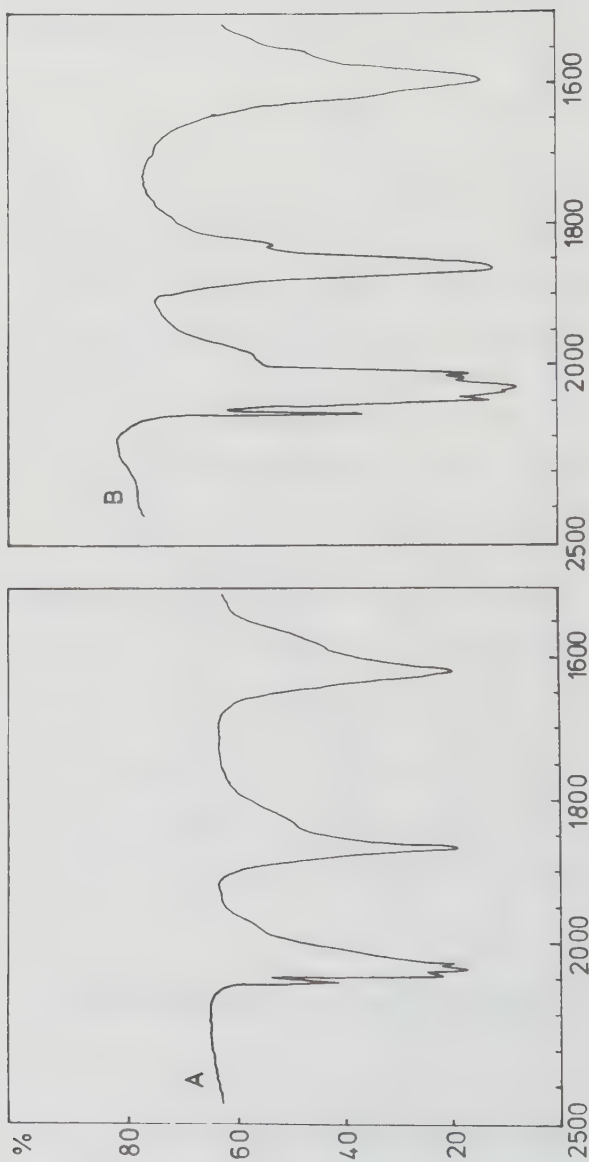


Abb. 16: $\nu(\text{CO})$ -Frequenzbereich der IR-Spektren von: A. $\text{Co}_2(\text{CO})_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{AlCl}_3$, (in cm^{-1})
 B. $\text{Co}_2(\text{CO})_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{AlBr}_3$

lenten Menge AlCl_3 in Benzol bei Raumtemperatur gelang nun auch nach der Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{AlBr}_3$ ²², die Isolierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{AlCl}_3$ als stabiles Addukt. Die Verbindung stellt ein gelbes Festprodukt dar und verhält sich im übrigen wie die entsprechende Bromverbindung. Während im $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{AlBr}_3$ die $\nu(\text{CO})$ -Frequenz der koordinierten Carbonylgruppe bei 1593 cm^{-1} (Abb. 16) gefunden wird, ist die entsprechende Schwingung im $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{AlCl}_3$ erwartungsgemäß hochfrequent verschoben und liegt bei 1618 cm^{-1} (Abb. 16). Zwangsläufig ergibt sich ein Strukturvorschlag nach Abb. 14.

2.2.2. Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit AlJ_3

Analoge Umsetzungen von Dikobaltoktacobonyl mit Aluminiumtrijodid liefern unter CO-Entwicklung beträchtliche Anteile an Kobaltjodid, ähnlich der Umsetzung mit BJ_3 . Auch hier ist die leichte Spaltbarkeit der Aluminium-Jod-Bindung wahrscheinlich der Grund. IR-spektroskopisch ließ sich kein $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{AlJ}_3$ nachweisen, sondern nur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

2.3. Diskussion der Ergebnisse

Strukturelle Aspekte wurden bereits beschrieben. Die Untersuchungen der Reaktionen von Dikobaltoktacobonyl mit Bor- und Aluminiumhalogeniden haben gezeigt, daß sie sich prinzipiell gleich verhalten. Es ist lediglich überraschend, daß die Aluminiumverbindungen stabil und iso-

lierbar sind, die Borverbindungen dagegen, obgleich sowohl BX_3 als auch AlX_3 typische Lewis-Säuren sind, nicht. Möglicherweise spielt hier das Konzept der 'Weichen' bzw. 'Harten' Säuren und Basen einen maßgebenden Einfluß. Die Brückencarbonylgruppe im $Co_2(CO)_8$ ist wegen ihrer leichten Polarisierbarkeit sicherlich als 'weich' einzustufen und sollte zwangsläufig mit 'weichen' Säuren stabile Verbindungen ergeben. Bortrichlorid und Bortribromid sind als 'hart' bekannt, was die Instabilität ihrer Addukte mit $Co_2(CO)_8$ erklären könnte. Die 'weicheen' Halogenide des Aluminiums sollten mit den Carbonylfunktionen dagegen stabilere Komplexe liefern, was auch beobachtet wird. Jodverbindungen ergeben wegen der erheblich schwächeren Halogenbindung leichter Jodierungsreaktionen, obwohl das ^{11}B -NMR-Spektrum die Existenz von $Co_2(CO)_7CO \cdot BJ_3$ noch nahelegt.

Des weiteren könnten sich $Co_2(CO)_7CO \cdot BCl_3$ oder $Co_2(CO)_7CO \cdot BBr_3$ einer Isolierung nicht zuletzt wegen des hohen Dampfdruckes der Borhalogenide entziehen, was im Falle der Aluminiumhalogenide nicht eintreten kann.

3. Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit GaBr_3 , InBr_3 und TlCl_3

3.1. Allgemeines

Während sich die Halogenide von Bor und Aluminium gegenüber Dikobaltoktacobonyl im Prinzip gleich verhalten, unterscheiden sich GaBr_3 , InBr_3 und TlCl_3 davon grundlegend. Die Tendenz dieser Elemente, in zunehmendem Maße auch die Oxidationsstufe +1 anzunehmen, erleichtert die Abspaltung von Halogen, sodaß Redoxreaktionen dominieren, wie die im folgenden beschriebenen Ergebnisse verdeutlichen.

3.2.1. Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$

Beim Versuch das Addukt $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{GaBr}_3$ darzustellen, zeigt sich bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen Dikobaltoktacobonyl mit Galliumtribromid in Benzol bei Raumtemperatur ein völlig neues Reaktionsverhalten. Nach Vereinigung beider Komponenten setzt sofort eine starke CO-Entwicklung ein. Während der zweistündigen Reaktion fällt ein hellgrüner Feststoff der Zusammensetzung $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ aus.

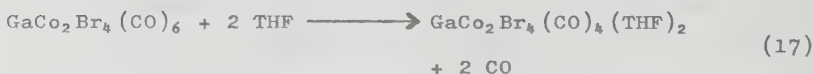
3.2.2. Eigenschaften

Das hellgrüne feinkristalline $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ ist instabil gegenüber Lufteinwirkung und färbt sich, fein verteilt, augenblicklich rosa (siehe 3.2.5.1.). Eine Löslichkeit in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist

nicht festzustellen. Geringe Lösungstendenz beobachtet man in Methylenchlorid und sehr gute Löslichkeit in Acetonitril. Tetrahydrofuranische Lösungen sind tief dunkelblau gefärbt (siehe 3.2.3. und 3.2.4.).

3.2.3. Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$

Wie in 3.2.2. angedeutet löst sich $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ in Tetrahydrofuran mit tiefblauer Farbe. Beim Lösungsvorgang jedoch ist eine Reaktion erkennbar, die sich durch Erwärmen der Lösung bemerkbar macht, und mit Hilfe einer Gasbürette lassen sich zwei Äquivalente Kohlenmonoxid auffangen. Tetrahydrofuran als Base hat offensichtlich Carbonylgruppen substituiert und nach Gl.(17) reagiert:



Dasselbe Produkt ist auch erhältlich, wenn die Umsetzung von Dikobaltoktacarbonyl mit Galliumtribromid direkt in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durchgeführt wird, wobei eine durch das polare Lösungsmittel gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit dadurch zum Ausdruck kommt, daß die Reaktion bereits nach einer Stunde beendet ist.

3.2.4. Eigenschaften

Feinkristallines hellblaues $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ ist ebenfalls äußerst empfindlich gegenüber Lufteinwirkung und

färbt sich sofort rosa (siehe 3.2.5.1.). Es zeigt gute Löslichkeit sowohl in polaren (THF, CH_2Cl_2) wie unpolaren Lösungsmitteln (Benzol, Toluol).

3.2.5. Reaktionen von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ mit Donor-Liganden

3.2.5.1. Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4$, $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)_4$, $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$ und $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{Py})_4$

$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ reagiert bereitwillig mit Phosphor-, Stickstoff- und Sauerstoff-Basen. Wegen der guten Löslichkeit von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ in Tetrahydrofuran wurden die Reaktionen mit den Basen in diesem Lösungsmittel und damit über das THF-Substitutionsprodukt ausgeführt. Bringt man $\text{GaCo}_2\text{Br}_4-(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ und Ligand im Molverhältnis 1:2 zusammen, so färbt sich die Reaktionslösung bei Raumtemperatur, ohne CO zu entwickeln, von blau über grün nach braun-gelb. Durch Pentanzugabe lassen sich anschließend Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4^2\text{D}_4$ oder $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4^4\text{D}_2$ ausfällen, die aus Methylenchlorid/Pentan oder Benzol/Pentan umkristallisiert werden können. Auf diese Weise ist gelb-grünes $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4$, gelb-grünes $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)_4$ und braunes $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$ erhältlich. Die dunkel-türkisblaue Pyridin-Verbindung $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{Py})_4$ ließ sich analytisch nicht eindeutig charakterisieren. Darstellungsversuche aus $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ bzw. $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ mit Pyridin in Benzol unter Rückfluß ergaben nur $\text{CoBr}_2(\text{Py})_2$.

Die Darstellung des wasserhaltigen Komplexes $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ gelingt durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ (siehe 3.2.2.), außerdem aus dem THF-Komplex $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$, der durch Feuchtigkeitseinwirkung deutlich sichtbar Tetrahydrofuran ausscheidet und rosa gefärbtes $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ bildet (siehe 3.2.4.).

3.2.5.2. Eigenschaften

Sämtliche beschriebenen Derivate sind relativ stabil gegenüber Lufteinwirkung, sodaß sie ihr Aussehen über lange Zeit beibehalten. Sie sind löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, sowie THF, Methylenchlorid, Acetonitril und unlöslich in Pentan.

3.3. Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit InBr_3 und TlCl_3

3.3.1. Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ und $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$

Völlig übereinstimmendes Verhalten mit GaBr_3 zeigt Indiumtribromid gegenüber Dikobaltoktacobonyl. Unter den oben beschriebenen Bedingungen reagiert es zu hellgrünem $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, zu hellblauem $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ und rosa gefärbtem $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$, deren Eigenschaften mit den analogen Galliumverbindungen identisch sind. Auf die Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4$, $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4 \cdot (\text{PCy}_3)_4$ und $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$ wurde verzichtet, da deren Existenz naheliegt.

3.3.2. Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit TlCl_3

Durch Reaktion von Thalliumtrichlorid mit Dikobaltokta-carbonyl konnte unter vergleichbaren Bedingungen eine dem Gallium- oder Indiumkomplex entsprechende Verbindung $\text{TlCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ nicht erhalten werden, sondern das Dikobalt-oktacarbonyl wurde größtenteils in Kobaltchlorid überführt.

3.4. Physikalisch-Chemische Untersuchungen

3.4.1. Beschreibung und Auswertung der IR-Spektren

Die IR-Spektren der in 3.2.1. bis 3.3.1. aufgeführten Komplexe (Abb. 17 bis 23) werfen nur wenig Probleme auf. Sie dokumentieren eindeutig das Vorhandensein von nur endständigen Carbonylgruppen. In Tab. 3 sind die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ und einiger Substitutionsprodukte zusammengestellt. Das teilweise Absinken der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen bzw. das Auftreten neuer tiefer liegender Banden bei den Derivaten im Vergleich zum $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, ist naturgemäß durch den stärkeren Donorcharakter gegenüber CO und der damit verbundenen verstärkten Rückbindung vom Metall in die antibindenden Orbitale der Carbonylgruppen bedingt. Diese Tendenz hat sich auch bei den Liganden gezeigt, die nicht zu entsprechend charakterisierbaren Endprodukten führten, z.B. beim $\text{P}(\text{but})_3$ und AsPh_3 (Abb. 24). Auch das durch die Sauerstoffkoordination geforderte Absinken der Aetherschwingung des Tetrahydrofurans im $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ (ca 50 cm^{-1}) ist gegeben, (Abb. 18).

Tab. 3: $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ und einiger Substitutionsprodukte (in cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ -Frequenz
$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$	2082(st) 2030(schw) 2000(sst) 1980(schw) 1970(schw)
$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$	2095(st) 2070(m) 2035(m) 2000(sst)
$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4$	2080(m) 2005(sst) 1985(st) 1950(schw) 1920(sst)
$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)_4$	2080(m) 1993(st) 1965(schw) 1940(st) 1880(sst)
$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$	2095(st) 2035(m) 2005(sst) 1976(sst)
$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$	2080(m) 1986(sst) 1956(st) 1928(st)

st = stark, sst = sehr stark, m = mittel, schw = schwach

Im übrigen sind die Spektren der Substitutionsprodukte hauptsächlich von Schwingungen des jeweiligen Ligandensystems geprägt. Die IR-Spektren von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ und $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, sowie die Spektren der entsprechenden THF- und H_2O -Komplexe des Galliums und Indiums untereinander, sind identisch.

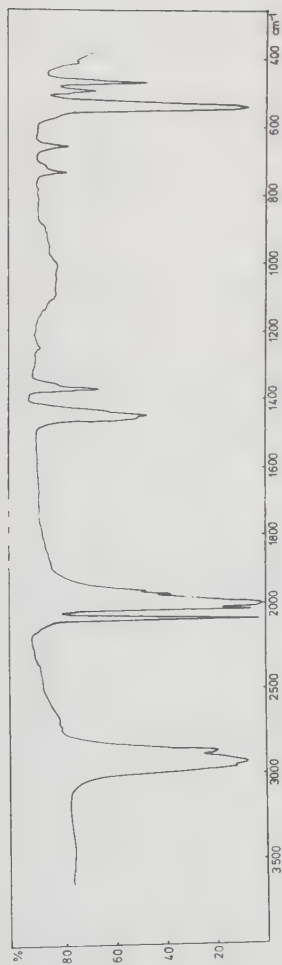


Abb. 17: IR-Spektrum von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$

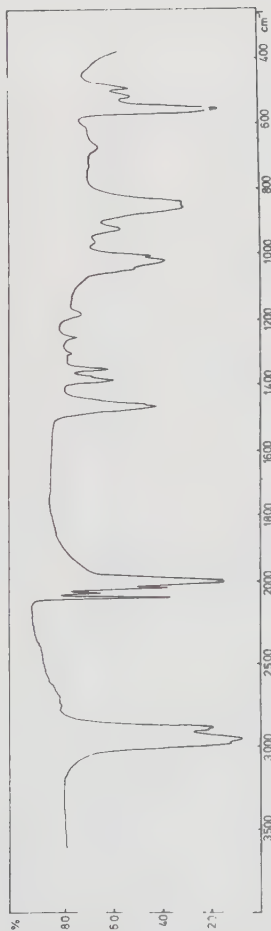


Abb. 18: IR-Spektrum von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$

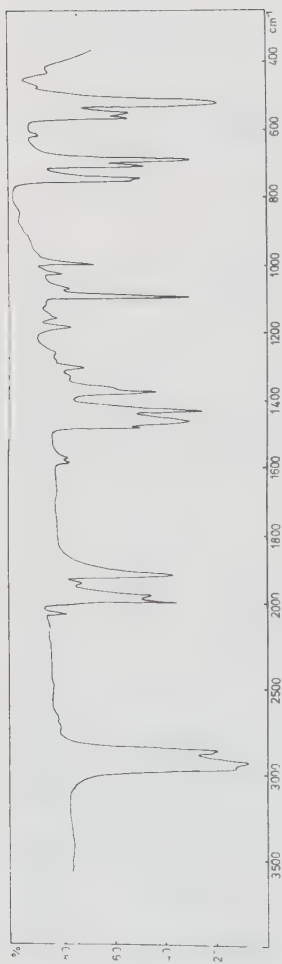


Abb. 19: IR-Spektrum von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4$

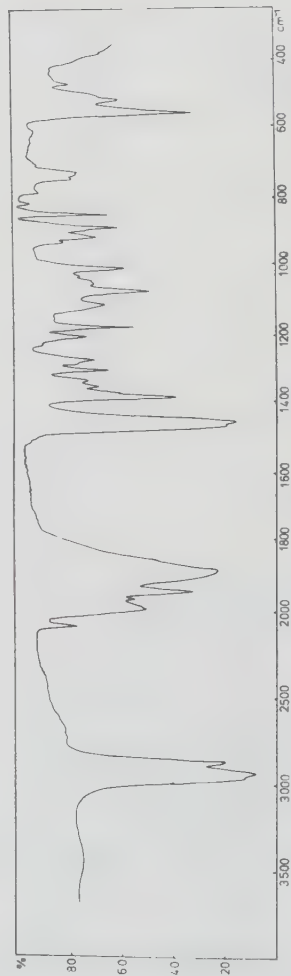


Abb. 20: IR-Spektrum von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)_4$

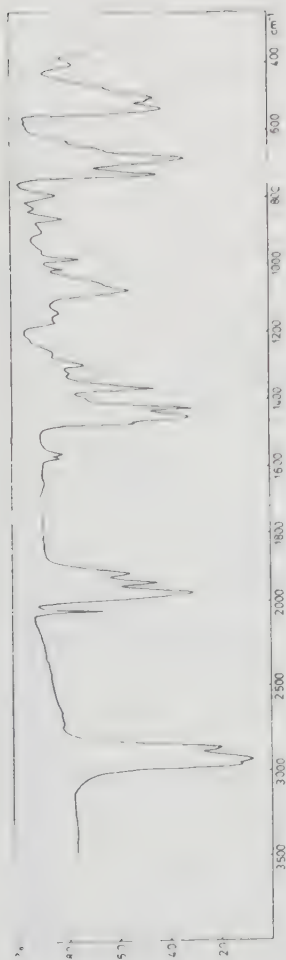


Abb. 21: IR-Spektrum von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$

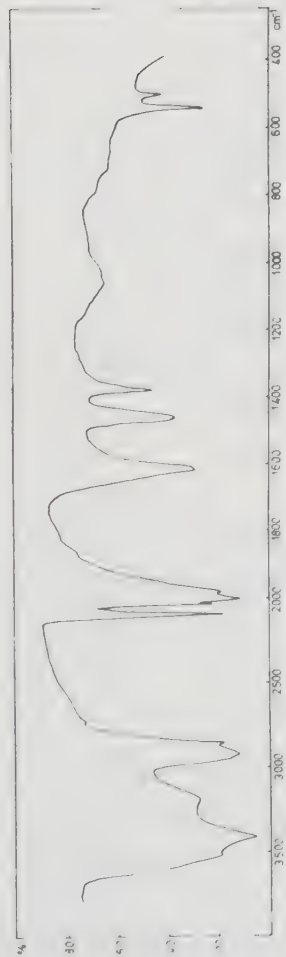


Abb. 22: IR-Spektrum von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$

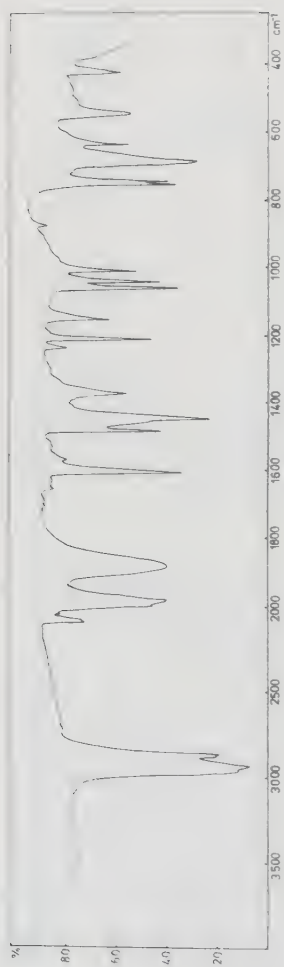


Abb. 23: IR-Spektrum von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6(\text{Py})_4$

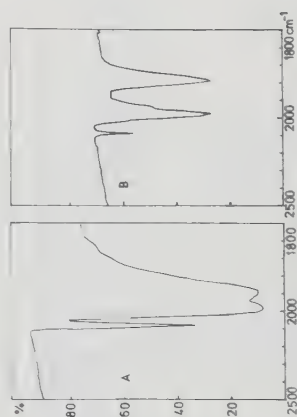


Abb. 24: $\nu(\text{CO})$ -Frequenzbereich aus den IR-Spektren der Umsetzungen von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ mit: A. AsPh_3 und B. $\text{P}(\text{but})_3$

3.4.2. Leitfähigkeitsmessungen

Leitfähigkeitsmessungen ergaben, daß eine 10^{-3} -m-Lösung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ in Acetonitril die molare elektrische Leitfähigkeit von $\Lambda = 167,2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, eine 10^{-3} -m-Lösung $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ von $\Lambda = 156,0 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ besitzt. Dies bestätigt das Vorliegen starker Elektrolyte. Mit $\Lambda = 6,2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ist die Leitfähigkeit von $\text{InCo}_2\text{Br}_4-(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ in Tetrahydrofuran allerdings bedeutend geringer. Der Dissoziationsgrad in Acetonitril ist damit von nahezu der gleichen Größe wie für 10^{-3} -m-Lösungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ ($\Lambda = 172,8$), $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Br}$ ($\Lambda = 176,1$) und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{J}$ ($\Lambda = 180,5 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) ebenfalls in Acetonitril.

3.4.3. Magnetische Messungen

Die Suszeptibilitätsmessungen von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, $\text{GaCo}_2\text{Br}_4-(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ und $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$ wurden mit einer magnetischen Waage nach der Gouy-Methode an den pulverförmigen bzw. feinkristallinen Substanzen unter Luftausschluß vorgenommen. Die Meßdaten sind im Versuchsteil aufgeführt. Die bezüglich des Leereffektes des Probenröhrchens korrigierten Suszeptibilitätswerte χ_g wurden gegen H^{-1} aufgetragen und wegen ihrer Feldstärkeabhängigkeit für $H \rightarrow \infty$ extrapoliert. Zur Berechnung der effektiven magnetischen Momente mußten die χ_g -Werte durch die diamagnetischen Anteile der verschiedenen Atome im Molekül korrigiert werden, (Tab. 4). Die aus den Grammsuszeptibilitäten durch Multiplikation mit den jeweiligen Molgewichten erhaltenen

Molsuszeptibilitäten χ_M wurden bezüglich der diamagnetischen Korrektur verbessert, und der Kehrwert $1/\chi_M^{\text{korr}}$ gegen die Temperatur aufgetragen, (Abb. 25). Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tab. 4: Diamagnetische Korrektur: $-\chi_M^{\text{dia}} \cdot 10^6 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$

Ga^{3+}	8
Co^{2+}	12
Br^-	36
CO	9,8
THF	≈ 50
TPE	≈ 281
$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4\text{X}_2$ $\nearrow \text{X} = \text{CO}$ $\rightarrow \text{X} = \text{THF}$ $\searrow \text{X} = \text{TPE}$	234,8
	315,2
	777,6

Tab. 5: Ergebnisse der magnetischen Messungen an $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ und $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$

Verbindung	T[K]	$\chi_M^{\text{kor}} \cdot 10^6$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{Co}_2}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{Co}}$
$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$	283	8.272,30	4,33	3,06
	233	10.156,39	4,35	3,08
	199	12.303,82	4,43	3,13
	163	14.761,88	4,38	3,10
	139	17.300,98	4,38	3,10
	111	21.852,45	4,40	3,11
	81	29.300,92	4,36	3,08
$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$	290	8.581,63	4,46	3,16
	261	9.352,75	4,42	3,12
	233	10.200,23	4,36	3,08
	203	11.398,91	4,30	3,04
	173	12.948,79	4,23	2,99
	143	14.972,04	4,14	2,93
	113	17.774,04	4,01	2,83
	81	22.164,11	3,79	2,68
$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$	298	5.379,07	3,58	2,53
	233	6.002,17	3,34	2,36
	192	6.582,78	3,18	2,25
	153	7.248,36	2,98	2,11
	112	7.928,10	2,67	1,89
	81	9.061,01	2,42	1,71

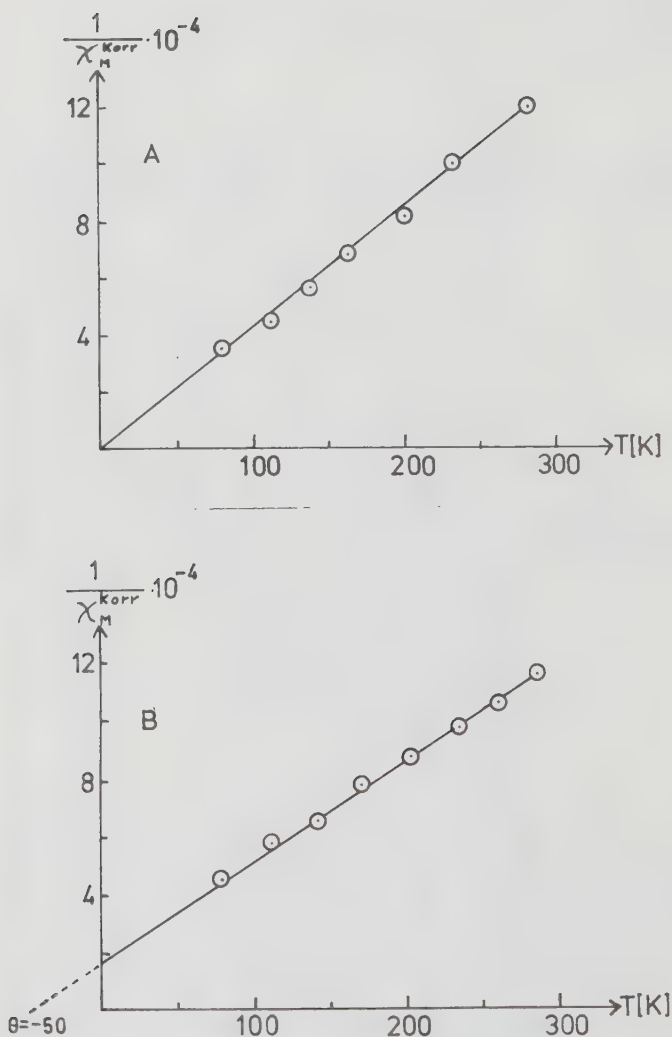


Abb. 25,1: Temperaturabhängigkeit der korrigierten Mol-
suszeptibilitäten von: A. $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$
B. $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$

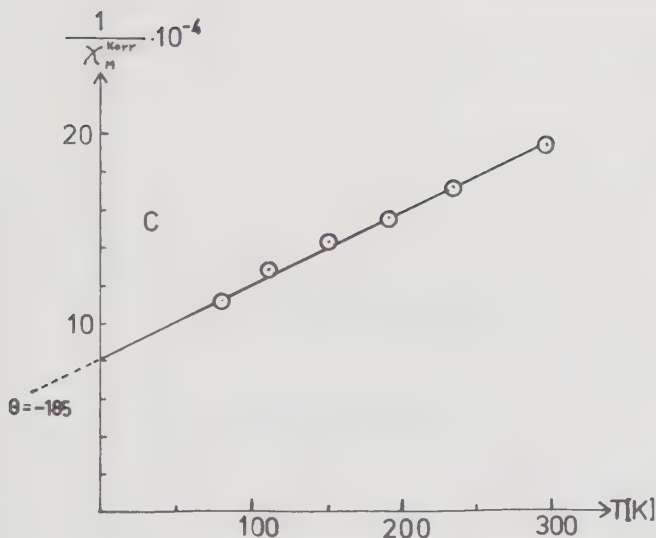


Abb. 25,2: Temperaturabhängigkeit der korrigierten
Molsuszeptibilitäten von: C. $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$

Während $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ mit $\theta = 0$ K dem Curie'schen Gesetz, $\chi_M = C/T$ folgt, beobachtet man für $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ mit $\theta = -50^\circ$ und $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$ mit $\theta = -185^\circ$ einen Verlauf nach dem Curie-Weiss-Gesetz $\chi_M = \frac{C}{T-\theta}$ (Gerade B und C). θ -Werte dieser Größenordnung lassen auf antiferromagnetische Anteile schließen, die auf eine temperaturabhängige Kobalt-Kobalt-Wechselwirkung hindeuten. Die magnetischen Momente für $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ nach $\mu = 2,84 \sqrt{\chi_M^{\text{korr}} \cdot T}$ und für $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ bzw. $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$ nach

$\mu = 2,84 \sqrt{\chi_M^{\text{kor}} \cdot (T - \theta)}$ berechnet, sind ebenfalls in Tab. 5 aufgeführt. Die Konstanz der μ_{eff} -Werte von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ zwischen $T = 283$ und $T = 81$ K und die Temperaturabhängigkeit für die Werte von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ und $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$ sind in Abb. 26 graphisch dargestellt.

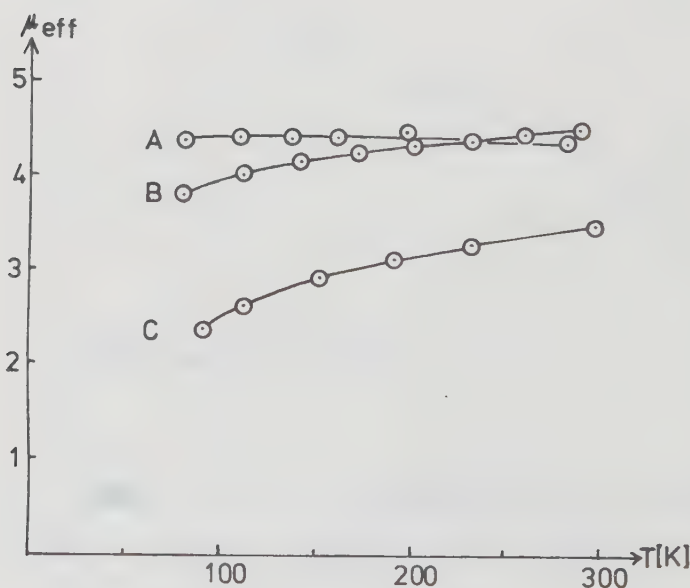


Abb. 26: Temperaturabhängigkeit der ermittelten μ_{eff} -Werte von: A. $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$
B. $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$
C. $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$

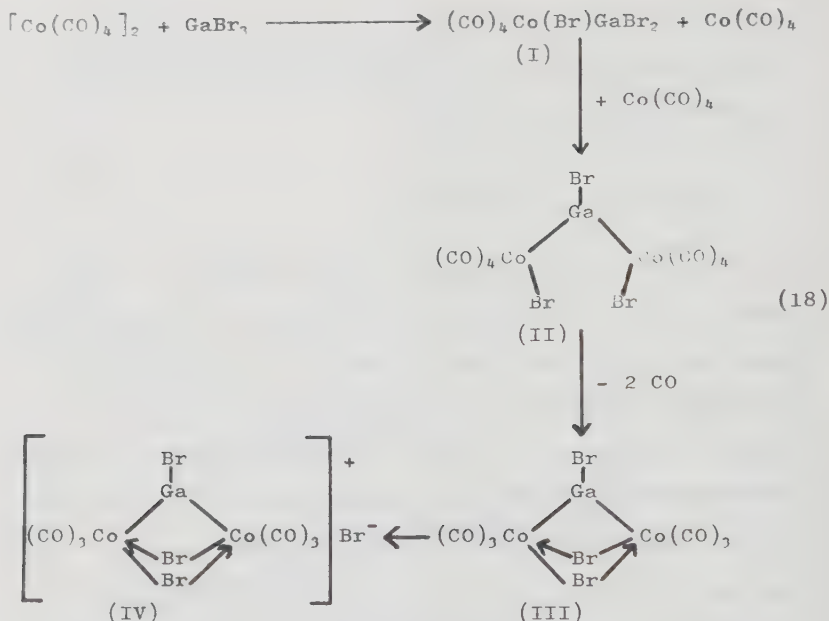
Im $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$ ist damit bereits bei Raumtemperatur eine gewisse Wechselwirkung an den kleineren μ_{eff} -Werten von 2,53 BM pro Kobaltatom, bzw. 3,58 BM für das Gesamtmolekül festzustellen, während μ_{eff} für $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ und

$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ bei Raumtemperatur praktisch gleich groß ist und damit gleiche Elektronen- und Strukturverhältnisse nahelegt (siehe 3.5.).

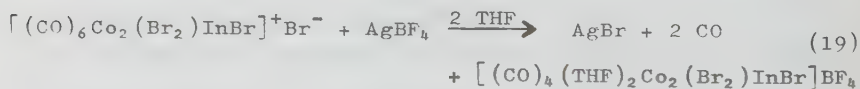
3.5. Diskussion der Ergebnisse

Die Halogenide GaBr_3 , InBr_3 und TlCl_3 bilden mit Dikobaltoctacarbonyl keine Addukte der Form $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{MX}_3$, sondern gehen Redoxreaktionen ein und führen zu Komplexen der Zusammensetzung $\text{Ga}(\text{In})\text{Co}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$. Bevorzugt ist diese Bildung wahrscheinlich durch die zunehmende Stabilität der Oxidationsstufe +1. TlCl_3 , das schon bei 40°C sehr leicht in Chlor und TlCl übergeht, bildet nur CoCl_2 .

Geht man davon aus, daß die Reaktion zwischen Dikobaltoctacarbonyl und Galliumtribromid beim ersten Reaktionsschritt eine oxidative Addition des GaBr_3 an das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ darstellt, so könnte als Primärprodukt eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{CO})_4\text{Co}(\text{Br})\text{GaBr}_2$ (I) entstehen. Das $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Teilchen kann von der gebundenen GaBr_2 -Gruppe ebenfalls oxidativ angegriffen werden. Unter Eliminierung zweier CO-Moleküle werden Co-Br-Co-Brücken geknüpft und aus (II) entsteht (III). Carbonylbrücken sind anhand der IR-Spektren auszuschließen. Der so gebildete Komplex muß aber offensichtlich noch einem weiteren Oxidationsschritt unterliegen, sodaß sich schließlich (IV) bildet. Analoges gilt für die Indiumverbindung.



Der durch das Lösungsverhalten gegenüber unpolaren und polaren Lösungsmitteln vermutete ionische Charakter, bzw. die Vorstellung vom Ablaufen von Redoxreaktionen, bestätigte sich. Die Existenz eines Brom-Anions folgt aus der Umsetzung mit Silbertetrafluoroborat nach Gl.(19) und aus den durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen.



$[\text{InCo}_2\text{Br}_3(\text{CO})_4(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ ist eine gelbe luftstabile Substanz, die ein IR-Spektrum aufweist, das im wesentlichen dem des $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ gleicht, (Abb. 27).

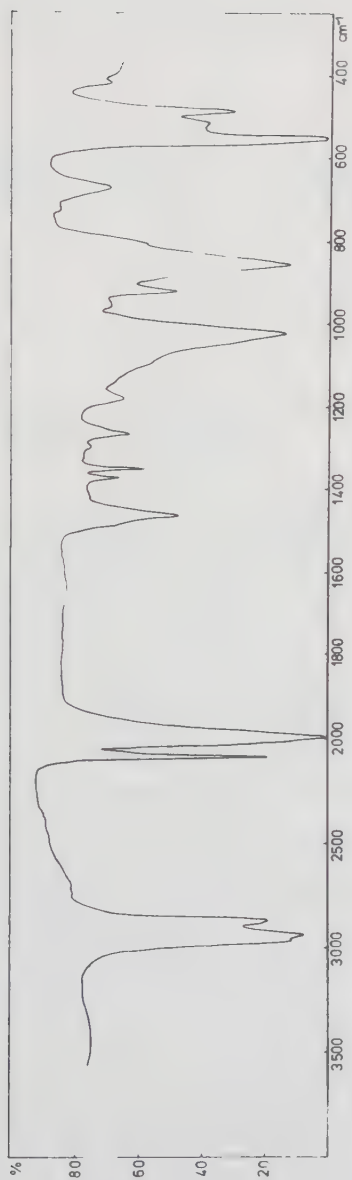


Abb. 27: IR-Spektrum von $[\text{InCo}_2\text{Br}_3(\text{CO})_4(\text{THF})_2]\text{BF}_4$

Diese Befunde rechtfertigen den in Abb. 28 wiedergegebenen Strukturvorschlag.

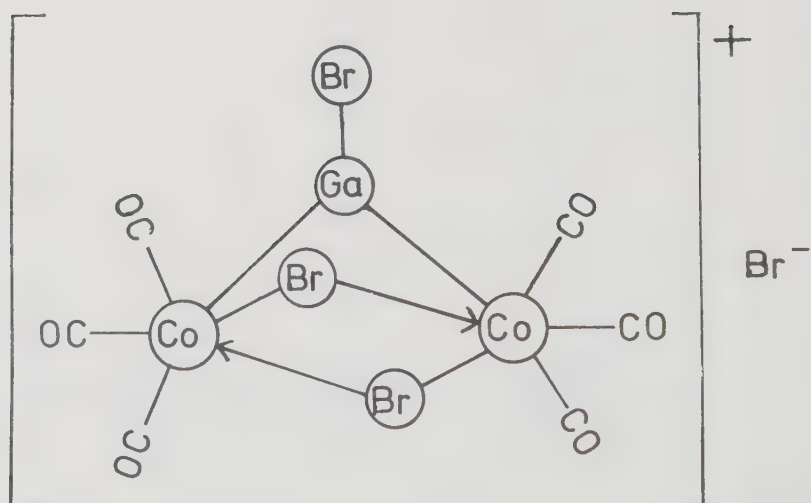
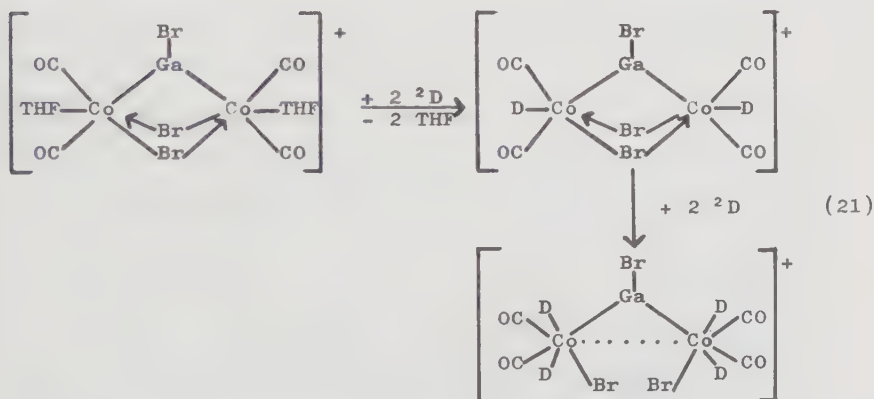


Abb. 28: Strukturvorschlag für $\text{GaCo}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6$

Ausgehend von dieser Struktur lassen sich zwanglos die Substitutionsprodukte (siehe 3.2.5.) ableiten. Der Ersatz zweier Carbonylgruppen durch Tetrahydrofuran vermag naturgemäß nichts Wesentliches an den strukturellen und elektro-nischen Verhältnissen zu ändern. Die Spaltung der Halogenbrücken wird erst durch die Umsetzungen mit stärkeren Donoren ermöglicht. Der Einbau von je zwei Liganden D pro Kobaltatom ergibt sich einmal durch die THF-Substitution, des weiteren durch Oeffnen der Halogenbrücken. Die neuen Liganden können jeweils die Position eines vorher koordinierten Broms einnehmen, Gl.(20) und (21).



Dadurch sind die beiden Kobaltatome nur noch durch das Gallium verbrückt und können leichter eine spin-spin-Wechselwirkung eingehen, was zu dem beobachteten reduzierten Paramagnetismus, insbesondere bei niederen Temperaturen, führt, (siehe 3.4.3.). Formal betrachtet beinhalten die Komplexe Kobaltatome der Oxidationsstufe +2 und +1. Doch ist die Annahme berechtigt, daß die beiden Kobaltatome ununterscheidbar nebeneinander vorliegen. Deshalb erscheint es müßig, über die Beiträge des einen oder anderen Kobaltatoms zum Paramagnetismus der Komplexe zu diskutieren.

II. Versuche zur Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ - -Cluster-Verbindungen ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

1. Allgemeines

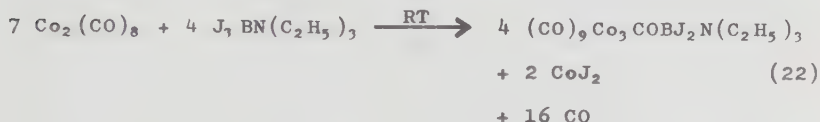
Bei der Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl mit $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Benzol erhält man bei einer Temperatur von 60°C , je nach den Molverhältnissen der eingesetzten Komponenten, zwei verschiedene Produkte. Beträgt das Molverhältnis $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 7:9, so bildet sich die Dimethyldyntrikobalt-hexacobonyl-Cluster-Verbindung (siehe A.I.2.3.), $(\text{CO})_6\text{Co}_3[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ ⁵⁷. Bei einem Molverhältnis $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ von 9:4 dagegen ist die Methyldyntrikobalt-nonacobonyl-Verbindung $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhältlich, was sich auch auf andere Triäthylaminaddukte übertragen ließ, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}-\text{AlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ²².

2. Darstellung und Eigenschaften von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

2.1. Darstellung

Zu den bereits früher beschriebenen Chlor- und Bromverbindungen²² konnte nun die Jodverbindung $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ hinzugefügt werden. Läßt man Dikobaltoktacobonyl mit $\text{J}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ im Molverhältnis 9:4 in Benzol reagieren, so zeigt sich schon bei Raumtemperatur eine stetige CO-Entwicklung. Nach dreistündiger Reaktionszeit wird aus der tiefroten Lösung das gebildete Kobaltjodid abgefrittet.

Aus der benzolischen Lösung läßt sich dunkelrotes $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ isolieren. In Analogie zur Darstellung anderer Clusterkomplexe läßt sich auch hier idealisiert [$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ -Bildung bleibt unberücksichtigt] die Gl.(22) aufstellen:



Führt man die Reaktion bei 60°C durch, so beobachtet man heftigere Reaktion. Die CO-Entwicklung dauert ca drei Stunden an. Die zunächst dunkelrote Farbe der Reaktionslösung verändert sich zusehends nach dunkelbraun. Nach Abfritten des schwarzen CoJ_2 kann aus der Reaktionslösung hauptsächlich nur $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ isoliert werden. Bortrijodid wirkt also unter diesen Bedingungen vorwiegend jodierend, wodurch der überwiegende Teil des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in CoJ_2 überführt wird.

2.2. Eigenschaften

Die Kristalle von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sind je nach Größe dunkelrot bis schwarz. Im durchfallenden Licht erscheinen sie rötlich. Sie sind instabil gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit, sodaß durch deren Einwirkung schnell Schwarzfärbung erfolgt. Die Verbindung löst sich kaum in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, besser in aromatischen und polaren Kohlenwasserstoffen, ist nicht sublimierbar und

weist keinen definierten Schmelzpunkt auf.

3. Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Br_3BPPH_3

Läßt man in Analogie zu der bisher bekannten Darstellungsmöglichkeit von Verbindungen des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, das Addukt Br_3BPPH_3 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reagieren, so erhält man eine rote, hydrolyseempfindliche Substanz, die ein IR-Spektrum besitzt, welches im Gegensatz zu Methylidyn-Clustern auch Absorptionen im Bereich von Brückencarbonylgruppen zeigt. Diese weisen bei verschiedenen Proben auch verschiedene Intensitäten auf. Die analytischen Daten zeigen ebenfalls keine einheitlichen Werte für mehrere Proben. Es wird deshalb ein Substanzgemisch angenommen, dessen Auftrennung mit den angewendeten Methoden nicht gelang.

4. Darstellung und Eigenschaften von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

In Anlehnung an die von uns früher beschriebene Verbindung $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ²², sollte nun die Synthese von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ versucht werden.

Setzt man $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Cl}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ im Molverhältnis 9:4 bei 60°C im Benzol miteinander um, so erfolgt erwartungsgemäß die Bildung von Kobaltchlorid und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, das in Form dunkelroter bis schwarzer Kristalle

* Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß G. Schmid und G. Etzrodt kürzlich auch die Synthese des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gelang und zwar durch Fluorierung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}-\text{BBBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mittels AgBF_4 ¹⁰⁴.

anfällt. Sie sind luftempfindlich, lösen sich gut in Benzol, schlecht in Petroläther.

Die Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{J}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, im entsprechenden Molverhältnis liefert dagegen kein $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Es konnten unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen nur nicht identifizierbare Produkte erhalten werden.*

5. Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{Br}_3\text{GaN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

In Analogie zu den Umsetzungen von Dikobaltoktacobonyl mit Triäthylamin-Bortrihalogeniden und Triäthylamin-Aluminiumtrihalogeniden sollte durch die Reaktion mit Triäthylamin-Galliumtribromid versucht werden, einen Komplex der Zusammensetzung $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COGaBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ darzustellen. Die Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{Br}_3\text{GaN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ entspricht jedoch nicht dem erwarteten Reaktionsverlauf. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60°C war außer einer relativ schwachen CO-Entwicklung keine Reaktion zu erkennen. Nach dem Aufarbeiten wurden lediglich die Ausgangsverbindungen und zusätzlich gebildetes Tetrakobaltdodekacobonyl isoliert. Für die Existenz Gallium-haltiger Methylidyn-Cluster-Verbindungen ergaben sich keine Hinweise.

* In Anlehnung an die Darstellung des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ liefern analoge Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{H}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ kein $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, sondern Reduktionsreaktionen zu elementarem Aluminium und Kobalt treten ein.

6. Physikalisch-Chemische Untersuchungen

6.1. Beschreibung und Auswertung der IR-Spektren der Komplexe $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

In Tab. 6 sind die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen aller dargestellten Clusterverbindungen vom Typ $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}; \text{X} = \text{Halogen}$), sowie einiger vergleichbarer Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Cluster-Verbindungen zusammengestellt.

Wie für CO-unverbrückte Methylidyn-Cluster-Komplexe zu erwarten ist, treten zwischen 1780 und 1900 cm^{-1} keine Banden auf. Alle zeigen Carbonyl-Absorptionen von ca. 2000 bis 2100 cm^{-1} , von denen in der Regel vier auftreten, (Abb. 29 bis 35).

Die unterhalb von 2000 cm^{-1} auftretenden schwächeren Banden bzw. Schultern lassen sich wahrscheinlich ^{13}CO -Absorptionen zuordnen²⁷. Unterhalb von 1780 cm^{-1} sind die Spektren im wesentlichen von Schwingungen des jeweiligen Ligandensystems mit ihren M-X- und Aminabsorptionen geprägt¹⁰⁶⁻¹¹⁵. Ohne eine genaue Zuordnung vorzunehmen sei erwähnt, daß auch Metall-Kohlenstoff-Streck- und Metall-Kohlenstoff-Sauerstoff-Knick-Schwingungen Absorptionen im Bereich von 700 bis 300 cm^{-1} bewirken¹¹⁶. Da Informationen über Gerüstschwingungen des Co_3C -Clustersystems, welche Absorptionen im langwelligen IR-Bereich aufweisen sollten, der Literatur nicht zu entnehmen sind, wurde auf die Aufnahme der IR-Spektren unterhalb 400 cm^{-1}

Tab. 6: Zusammenstellung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der Komplexe $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, sowie einiger vergleichbarer Methylidyn-Cluster-Komplexe (in cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ -Frequenzen
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-H}^{105}$	2106(m) 2057(sst) 2041(s) 2023(m)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-Cl}^{105}$	2108(m) 2062(sst) 2046(s) 2030(m)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-CH}_3^{105}$	2102(m) 2052(sst) 2038(s) 2018(m)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSI}(\text{CH}_3)_3^{19}$	2105(m) 2051(sst) 2034(s) 2015(s)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^{20}$	2092(m) 2040(sst) 2025(s) 2020(m)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2100(m) 2045(sst) 2038(sst) 2010(m)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^{22}$	2100(m) 2060(st) 2038(sst) 2022(st)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBBBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^{22}$	2098(m) 2048(st) 2030(sst) 2018(st)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2100(m) 2045(st) 2030(sst) 1998(m)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2095(m) 2060(s) 2055(st) 2030(sst)
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^{22}$	2095(m) 2055(st) 2038(sst) 2022(st)

m = mittel, s = schwach, st = stark, sst = sehr stark

verzichtet. Ohne Vergleichsmaterial ist eine Zuordnung nicht möglich.

Die Banden bei ca 600 cm^{-1} lassen sich $\delta(\text{CO})$ -Schwingungen zuordnen. Die Anwesenheit einer Bor-Sauerstoff-Bindung in $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Komplexen wird durch Banden bei 1310 bis 1240 cm^{-1} nahegelegt ^{22,57,58,113}, (Tab. 7).

Tab. 7: $\delta(\text{CO})$ - und $\nu(\text{BO})$ -Frequenzen der Komplexe $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (in cm^{-1})

Verbindung	$\delta(\text{CO})$	$\nu(\text{BO})$
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	600	1310
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	600	1250
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	597	1246
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	587	1240
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	600	—
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	595	—

Vergleichbare Werte für die Aluminium-Sauerstoff-Bindung sind der Literatur nicht zu entnehmen.

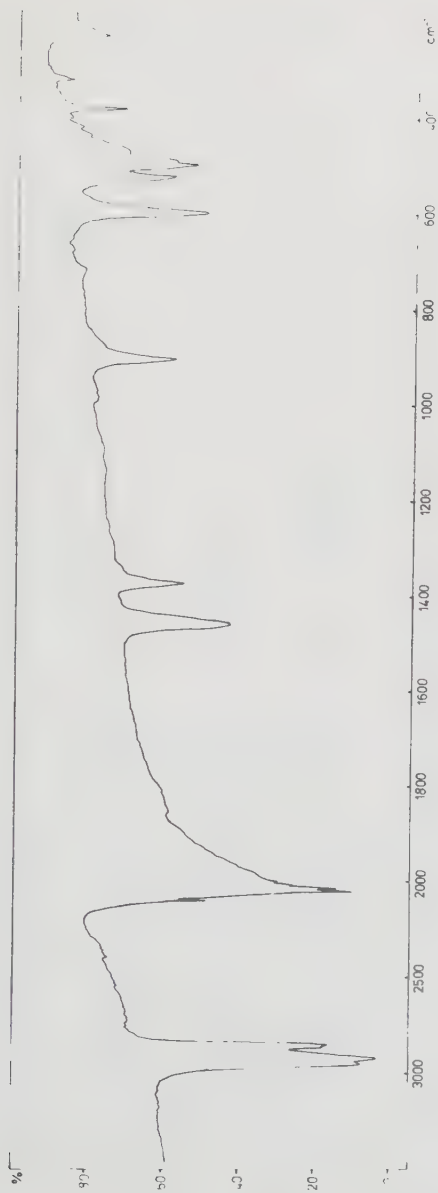


Abb. 29: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-Cl}$

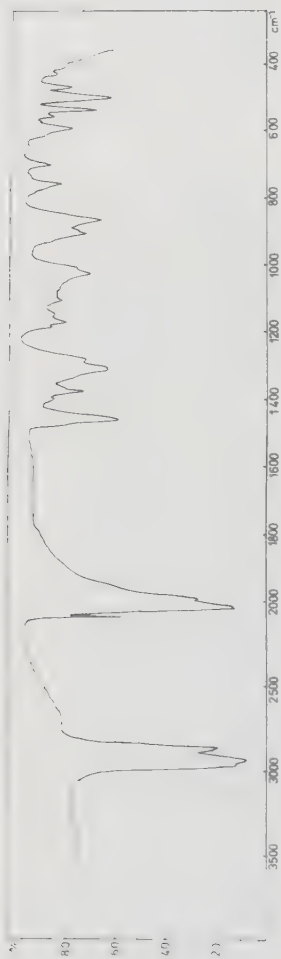


Abb. 20: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

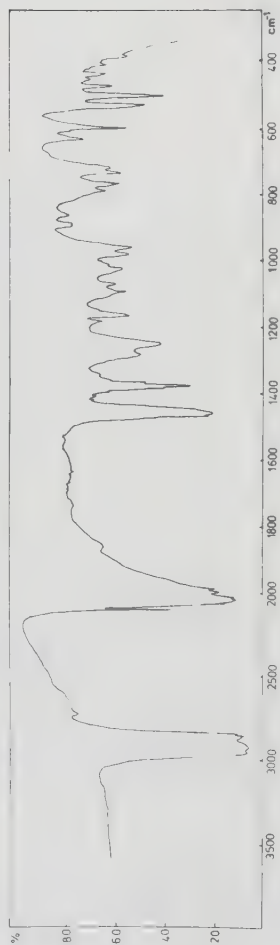


Abb. 21: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCL}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

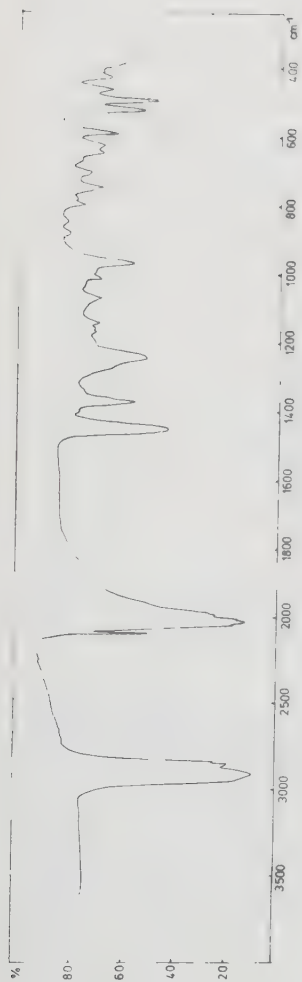


Abb. 32: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBBi}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

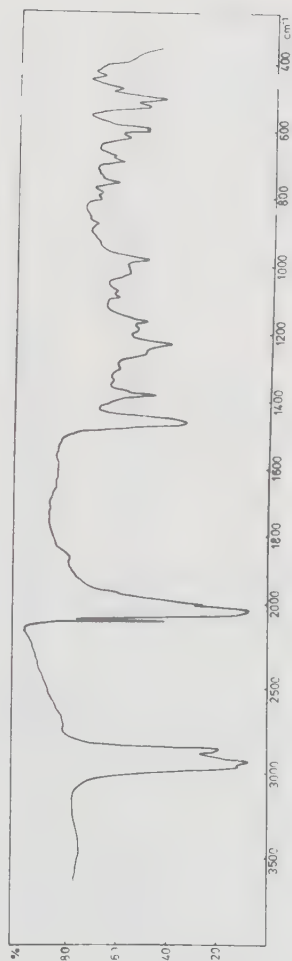


Abb. 33: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

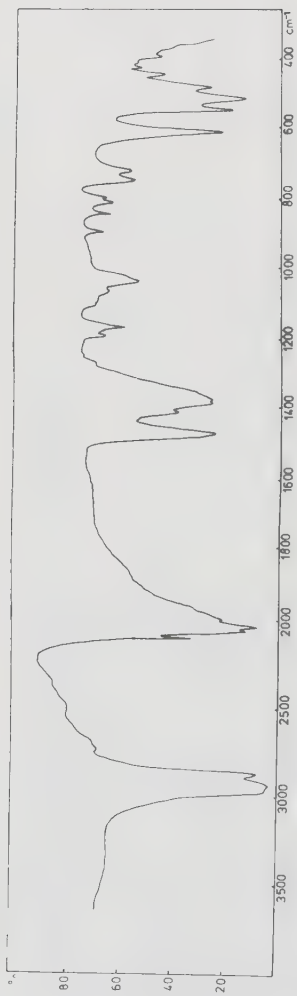


Abb. 34: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CoAlCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

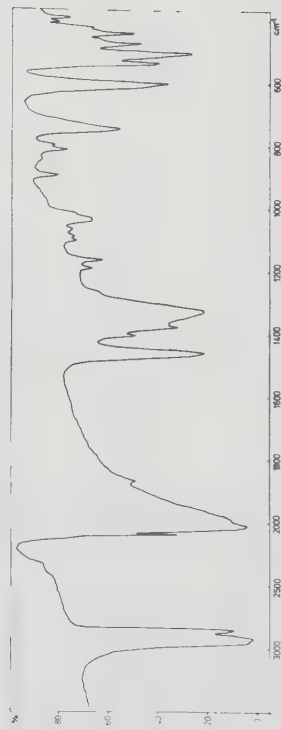


Abb. 35: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CoAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

6.2. Kernresonanzuntersuchungen

6.2.1. ^1H -NMR-Untersuchungen

Da die Komplexe $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlX}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Triäthylamin in koordinierter Form enthalten, sollten sie die zu erwartenden Signale für die CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppe zeigen ¹¹⁷, was sich auch bestätigt. Triäthylamin selbst weist für die Methylengruppe ein Quartett bei -2,5 ppm und ein Triplett für die Methylgruppe bei -1,1 ppm auf, in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von -2,42 ppm und -0,98 ppm ¹¹⁸.

In Tab. 8 sind die ermittelten chemischen Verschiebungen in Benzol gegen TMS als internem Standard von Verbindungen des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zusammengestellt.

Tab. 8: ^1H -NMR-Daten (in ppm) von Verbindungen des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gegen TMS als internem Standard

Verbindung	CH_2 - Gruppe	CH_3 - Gruppe
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-2,6	-0,8
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-2,5	-0,9
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-2,7	-1,0
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-2,5	-0,9
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-2,5	-1,0

6.2.2. ^{11}B -NMR-Untersuchungen

Ein ^{11}B -Kernresonanzspektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sollte das charakteristische Signal vierbindigen Bors zeigen. Erfahrungsgemäß lassen sich jedoch wegen der geringen Konzentration des Bors in den Meßlösungen meist nur unbefriedigende Spektren erzielen.

Das Vorliegen sp^3 -hybridisierter Boratome ist jedoch in den analogen Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $[-0,3 \text{ ppm, bezogen auf } \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ ²⁰ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $[-8 \pm 2 \text{ ppm, bezogen auf } \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ ²² bewiesen worden.

6.3. Massenspektroskopische Untersuchungen

Auf den schrittweisen Verlust der Carbonylgruppen als hervorstechende Eigenschaft der Methyldidyntrikobalt-nonacarbonyl-Cluster-Verbindungen wurde bereits in A.I. eingegangen. Wie von uns berichtet, schließen sich auch die $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Komplexe diesem Verhalten an, wobei jedoch eine zusätzliche Abbaureihe, die von einem Amin-freien Ion $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2]^+$ ausgeht, zu beobachten ist ²². Wegen der Empfindlichkeit von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gegenüber Luftfeuchtigkeit, waren die Massenspektren für eine einwandfreie Auswertung nicht von genügender Qualität.

7. Strukturvorschlag für die Komplexe $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
 ($\text{M} = \text{B}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ und $\text{M} = \text{Al}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Die unter B.II und C. ausgeführten Ergebnisse lassen keinen Zweifel daran, daß sich die beschriebenen Clusterkomplexe in die Reihe der bisher bekannten Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Cluster-Verbindungen einordnen lassen, (Abb. 36).

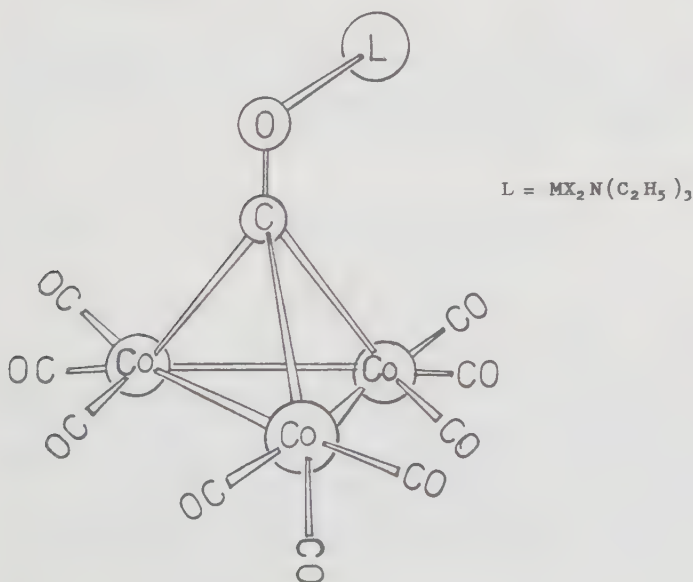
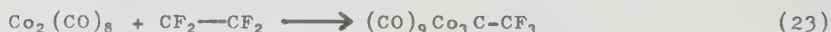


Abb. 36: Strukturvorschlag für die Komplexe
 $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{B}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$
 und $\text{M} = \text{Al}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

III. Zum Reaktionsmechanismus der Bildung von Methylidyn- trikobalt-nonacarbonyl-Cluster-Verbindungen

1. Allgemeines

Auf die Vielzahl der bereits existierenden Komplexe dieser Art wurde des öfteren hingewiesen, auch auf die Leichtigkeit und Mannigfaltigkeit ihrer Darstellung. Untersuchungen über den in Wirklichkeit recht komplizierten Reaktionsmechanismus sind nur wenige bekannt. Vermutungen stellten G. Palyi²³ und Mitarbeiter an. B.L. Booth¹¹⁹ untersuchte den Mechanismus der Reaktion, Gl.(23):



Ungeklärt bleibt jedoch, warum gerade das Kohlenstoffatom im tetraedrischen Clustersystem so stabile Verbindungen ergibt, während Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Silicium, Germanium oder Zinn nur relativ instabile oder überhaupt keine derartigen Clustersysteme bilden.

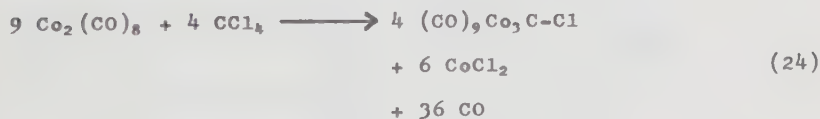
In fast allen Fällen werden die Clusterkomplexe durch Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl mit einfachen organischen Verbindungen hergestellt, die endständige X₃C- Gruppen oder endständige Doppel- bzw. Dreifachbindungen besitzen. Fehlt eine solche Gruppierung, tritt keine Reaktion ein, und es läßt sich daraus folgern, daß das in den Cluster eingebaute Kohlenstoffatom nicht aus dem Dikobaltoktacobonyl stammt.

Im Gegensatz dazu kann jedoch bei der Bildung von Ver-

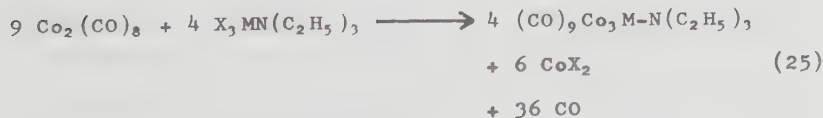
bindungen des Typs $(CO)_9Co_3COMX_2N(C_2H_5)_3$, das Kohlenstoffatom nur aus dem Dikobaltoktacobonyl stammen. Die entscheidende Frage lautet demnach: Unter welchen Bedingungen wird das einzubauende Element E Bestandteil des Clustersystems Co_3E , wann wird es als Sauerstoff-gebundener Rest EX_2 verwendet?

2. Diskussion

Die Reaktion zwischen Dikobaltoktacobonyl und Tetrachlorkohlenstoff vollzieht sich nach folgender Stöchiometrie, Gl.(24):

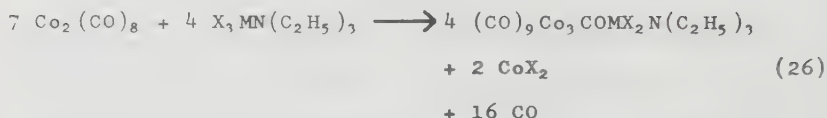


Will man diese Verhältnisse auf die IIIB-Elemente übertragen, so bieten sich deren Halogenide als Additionsverbindungen mit Aminen (gleicher Hybridisierungszustand wie Kohlenstoff in CX_4 -Verbindungen) an, Gl.(25):



Wie in B.II. gezeigt, lassen sich aber ausschließlich gemäß Gl.(26) Verbindungen erhalten, die sämtlich das

Element M Sauerstoff- gebunden enthalten:



Man sieht, daß $\text{X}_3 \text{ MN} (\text{C}_2 \text{H}_5)_3$ nicht die gleichen Funktionen wie CX_3 erfüllt, lediglich die Bildung von CoX_2 und CO , und der dadurch bedingte Zerfall des Dikobaltoktacobonyls ist ihnen gemein. Das Knüpfen der Sauerstoff-M-Bindung ist hier von entscheidender Bedeutung.

Die in B.I. untersuchten Reaktionen von Dikobaltoktacobonyl mit den reinen Bor- und Aluminiumhalogeniden führten zu den Addukten $\text{Co}_2 (\text{CO})_7 \text{ CO} \cdot \text{MX}_3$. Es ist naheliegend, solche Additionsverbindungen als ersten Reaktionsschritt bei der Bildung der Clustersysteme anzunehmen. Ist die C-O-M-Bindung erst einmal geknüpft, so wird sie während der Reaktion nicht mehr gelöst, was bei der bekannt stabilen B-O- und Al-O-Bindung nicht verwundert. Zur Bestätigung dieser Hypothese sollte aus den Addukten ebenfalls Clusterbildung möglich sein. Wir konnten zeigen, daß durch Erhitzen von $\text{Co}_2 (\text{CO})_7 \text{ CO} \cdot \text{AlBr}_3$ in Benzol auf 60°C ein Methylidyn-Cluster entsteht. Dieser enthält das Aluminium in der geforderten Sauerstoff- gebundenen Art und weist die Zusammensetzung $(\text{CO})_9 \text{ Co}_3 \text{ COAl}_2 \text{ Br}_3$ auf. Zur koordinativen Absättigung der AlBr_2 - Gruppe fungiert wie in Abb. 37 gezeigt, hier statt $\text{N} (\text{C}_2 \text{H}_5)_3$, eine AlBr_3 - Gruppe ²².

Durch die gleichzeitig beobachtete Bildung von CoBr_2 , $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und CO ergibt sich die idealisierte Bruttogleichung (27):

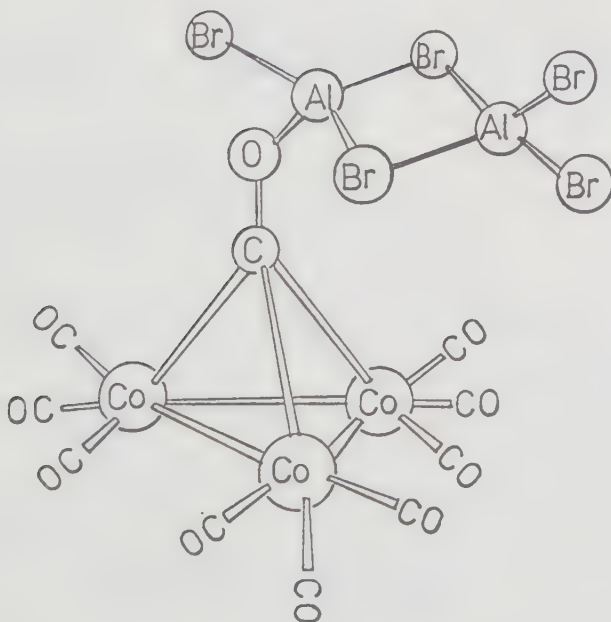
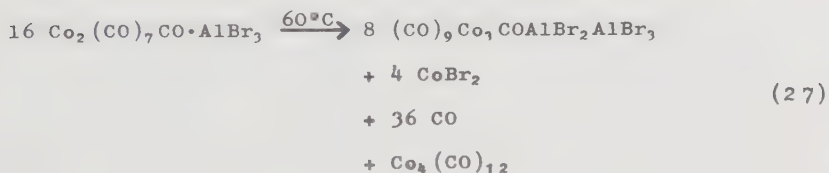
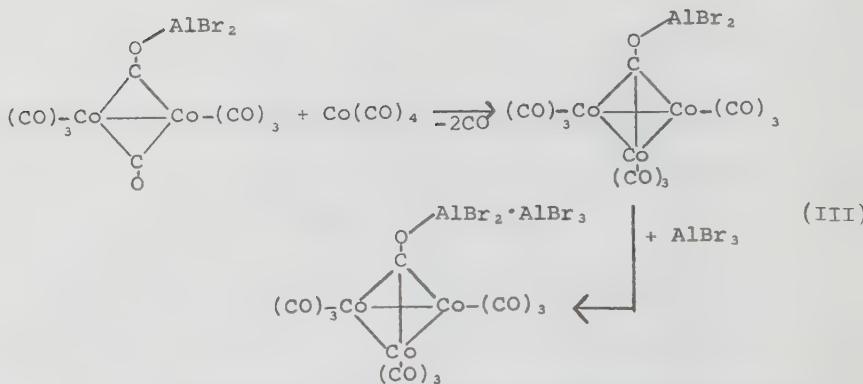
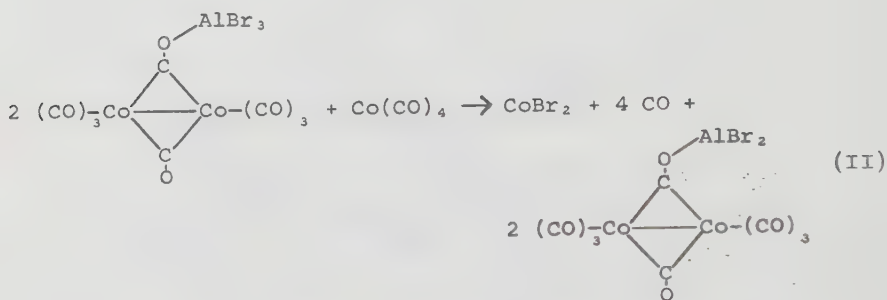
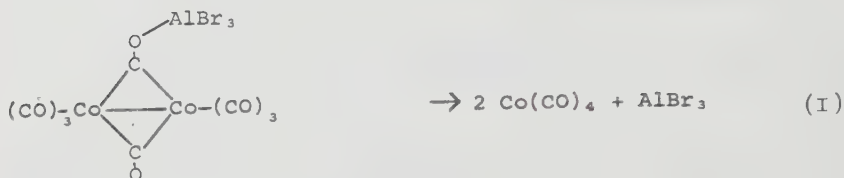


Abb. 37: Strukturvorschlag für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CoAlBr}_2\text{AlBr}_3$

Der Reaktionsverlauf könnte demnach folgendes Aussehen haben, (Schema 1).

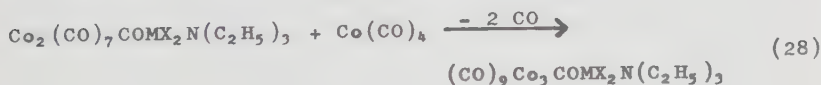
Schema 1: Verlauf der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_7 \cdot \text{Co} \cdot \text{AlBr}_3$
zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CoAlBr}_2\text{AlBr}_3$



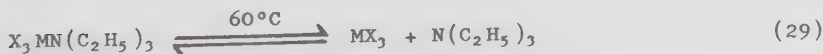
Durch den teilweisen Zerfall des $\text{Co}_2(\text{CO})_7 \cdot \text{Co} \cdot \text{AlBr}_3$ entstandene $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Radikale (I) führen unter Bildung von

Kohlenmonoxid und Kobaltbromid zu einem Zwischenprodukt der Form $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CoAlBr}_2$ (II), welches mit weiterem $\text{Co}(\text{CO})_4$ unter CO-Verlust die Clusterstruktur ergibt und anschließend mit dem im ersten Reaktionsschritt freigesetzten AlBr_3 an der AlBr_2 -Gruppe abgesättigt wird (III).

Will man diese Vorstellung auf die Aminaddukte übertragen, ist zu bedenken, daß diese infolge ihrer koordinativen Absättigung kaum im Sinne von MX_3 zu Lewis-Säure-Base-Addukten führen können. Um dennoch den allgemeinen Reaktionsverlauf dem obigen angleichen zu können, wären zunächst zwei Wege denkbar. Erstens kann als Primärreaktion eine partielle Enthalogenierung von $\text{X}_3\text{MN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ durch $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Bruchstücke zu $\text{X}_2\text{MN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ eintreten, das seinerseits mit der Brückencarbonylgruppe in Wechselwirkung tritt und gemäß Gl.(28) weiterreagiert:



Zweitens sollte bei einer Reaktionstemperatur von 60°C eine teilweise Dissoziation nach Gl.(29) möglich sein,



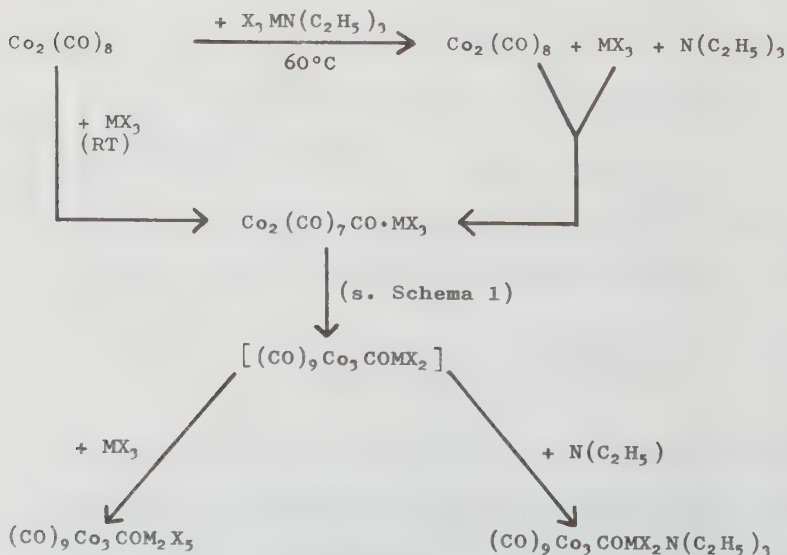
sodaß dann frei vorliegendes MX_3 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reagieren kann, und damit der weitere Reaktionsablauf dem beschriebenen entsprechen würde. Diese Vorstellung konnte mit Hilfe eines ^{11}B -NMR-Spektrums von $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gefestigt werden.

Bei 60 bis 70°C ließ sich neben dem sehr intensiven Borsignal des $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ auch das des BBr_3 in allerdings geringer Intensität erkennen. So wird der zweite Weg am wahrscheinlichsten.

Als Folge davon ist der Reaktionsmechanismus über die gleiche Zwischenstufe $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{MX}_3$ zu formulieren.

Lediglich im letzten Schritt erfolgt die Absättigung der MX_2 -Gruppe einmal durch MX_3 selbst, zum anderen durch $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, (Schema 2).

Schema 2: Formulierung des Reaktionsmechanismus' zur Bildung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COM}_2\text{X}_5$ über die gleiche Zwischenstufe: $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{MX}_3$



Im Gegensatz zur Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CoAlBr}_3$ bei 60°C , die zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CoAlBr}_2\text{AlBr}_3$ führt, liefert ein 1:1- Gemisch von Dikobaltoktacarbonyl und Bortribromid, welches, wie gezeigt $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{COBBr}_3$ enthält, unter gleichen Bedingungen kein $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBBr}_2$. Vielmehr bildet sich beim Erhitzen einer solchen Lösung rot-violettes, äußerst empfindliches $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$. Dieser überraschende Verlauf kann dadurch erklärt werden, daß ein $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBBr}_2$ ohne stabilisierende Gruppe am Boratom nicht existent ist.

Im IR-Spektrum von $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$ (Abb. 38) erkennt man im $\nu(\text{CO})$ -Bereich wenigstens sechs Carbonylfrequenzen für terminale Carbonylgruppen, bei 2108, 2062, 2055, 2040, 2030 und 1993 cm^{-1} , sowie drei mittelstarke bei 1879, 1866 und 1858 cm^{-1} , die der Anwesenheit brückenfunktioneller Carbonylgruppen zugeschrieben werden können. Die gefundene Zusammensetzung $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$ erinnert an Verbindungen vom Typ $\text{Ru}(\text{CO})_{18}\text{C}^{120,121}$, $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}^{122}$ oder $\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}^{2-123}$ in denen sich das Kohlenstoffatom im Zentrum der Clustereinheit befindet. Im $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$ wäre demnach ein Oktaeder aus Kobaltatomen mit endständigen und verbrückenden Carbonylgruppen mit dem Boratom im Zentrum denkbar. Eine Röntgenstrukturanalyse soll die Struktur aufklären helfen.

Die Annahme, daß der Reaktionsmechanismus zur Bildung der $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ - Cluster über die Primärstufe der Addukte verläuft, wird durch die Ergebnisse der Untersuchungen beim Gallium unterstützt. Wie in B.I.3. dargestellt, existieren hier keine 1:1- Addukte, weshalb auch

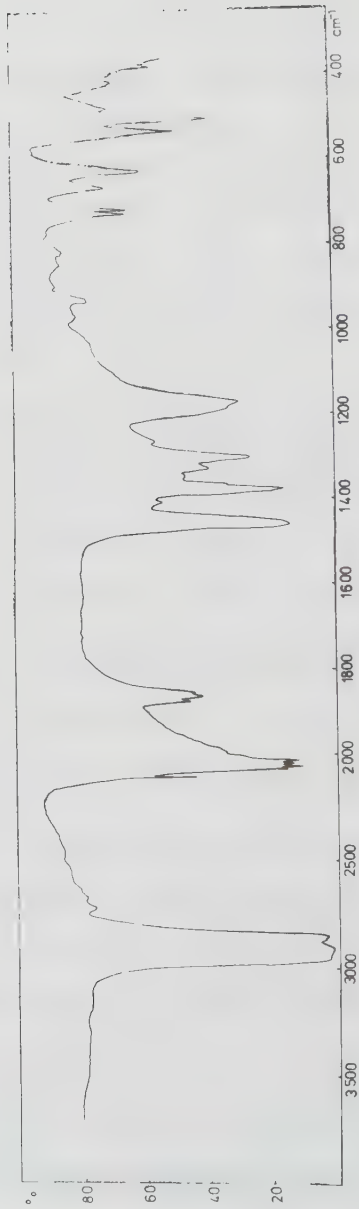
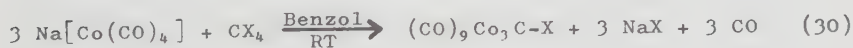


Abb. 38: IR-Spektrum von $\text{Co}_6(\text{CO})_8\text{B}$

keine Möglichkeit zur Bildung derartiger Cluster gegeben ist (siehe B.II.5.). Auch der Versuch, bei 60°C durch Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl und Galliumtribromid zu einem Clustersystem zu gelangen, ergab das in B.I.3. beschriebene $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$. Hier ist die Bildung von Metall-Metall-Bindungen gegenüber der Gallium-Sauerstoff-Bindung bevorzugt.

3. Folgerungen

Die Diskussion hat gezeigt, daß ausgehend von Dikobaltoktacobonyl keine Clustersysteme herzustellen sind, in denen Bor- oder Aluminiumatome Bestandteil des Tetraeders werden, da die Basizität der Brückencarbonylgruppen die Bor-Metall- und Aluminium-Metall-Bindung verhindert. Um dennoch zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E}$ -Einheiten zu gelangen, bietet sich die Verwendung von Tetracobonylkobaltaten (-I) an. Die Reaktion nach Gl.(30)



hat gezeigt, daß so durch Abspaltung von CO und NaX Methyldytrikobalt-nonacobonyl-Verbindungen erhältlich sind und dieselben Produkte wie mit Dikobaltoktacobonyl selbst ergeben. Im Falle der Kohlenstoffverbindungen ist dies verständlich, denn Adduktbildung ist nicht möglich. Aufgrund der Abwesenheit von Brückencarbonylgruppen im $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ kann die Adduktbildung mit den IIIB-Elementen umgangen werden, und da sich das basische Zentrum nun am

Kobaltatom selbst befindet, ist der elektrophile
Angriff zur Bildung von IIIb-Element-Kobalt-Bindungen
gegeben.

IV. Versuche zur Darstellung von $(CO)_9Co_3E$ - Cluster- -Verbindungen ($E = B, Al, Ga, In, Tl$)

1. Allgemeines

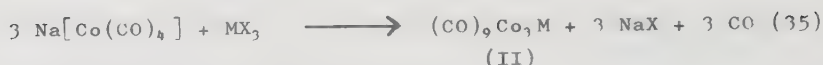
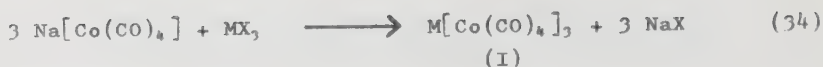
Die Reaktion von Elementhalogeniden mit Carbonylmetal-
laten eröffnete einen einfachen Syntheseweg zur Knüp-
fung von σ -Bindungen zwischen dem Element und dem Metall.
Auf diesem Weg ließen sich beispielsweise nach Gl.(31)
und (32) Metall-Bor-Verbindungen darstellen ¹²⁴:



Durch Variation der Molverhältnisse lassen sich durch
Abspaltung der Halogenide auch mehrere derartige Bindungen
erhalten ^{125,126}, Gl.(33):



Mit Halogeniden der Elemente Bor, Aluminium, Gallium,
Indium und Thallium sind durch Umsetzung mit Natrium-
-(tetracarbonyl)-kobaltat im Molverhältnis 1:3 prinzi-
piell zwei Reaktionsverläufe denkbar, Gl.(34) und (35):



Bei (I) handelt es sich um planare Verbindungen mit drei isolierten $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen, bewiesen durch eine Röntgenstrukturanalyse im Falle des $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$,¹²⁷. In (II) sollte dagegen die tetraedrische Clusterstruktur vorliegen.

Bisherige Untersuchungen ergaben, daß Verbindungen $\text{B}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$, $\text{Al}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ und $\text{Ga}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ (Typ I) nicht existieren¹²⁸⁻¹³⁰. Vielmehr reagiert Galliumtribromid auch mit überschüssiger Carbonylatkomponente nur bis zum $\text{BrGa}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ¹²⁹. Im Gegensatz dazu berichtet K.E. Schwarzhans von der Synthese der Komplexe $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Al}$ ¹³ und $(\text{CO})_{12}\text{Co}_3\text{Ga}$ ¹⁴ (siehe A.I.2.4.), in denen das Gallium bzw. Aluminium Bestandteil einer tetraedrischen Clustereinheit sein soll. Vom Indium und Thallium sind nur Verbindungen des Typs (I) als stabil bekannt, $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ und $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ ¹²⁹. Es sei noch erwähnt, daß nach R.J.O' Brien¹³⁰ $\text{B}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$, stabilisiert in Form von $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2\text{B}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$, in Lösung angenommen wird, und $\text{Al}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ durch Erwärmen einer Lösung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in n-Heptan als sehr luftempfindliche Spezies in Lösung vorliegt. Isolierbar bzw. näher beschrieben sind jedoch beide nicht.

Vergleichbare Reaktionen mit Elementen der IVb-Gruppe führen zu Verbindungen der Zusammensetzung: $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{M-R}$ (I), $(\text{CO})_{11}\text{Co}_3\text{M-R}$ (II) und $[\text{Co}(\text{CO})_4]_3\text{M-R}$ (III). Von (I) sind

Komplexe mit $M = C$ und Ge^{17} beschrieben, von (II) mit $M = Si^{17}$ und Ge^{17} , und von (III) mit $M = Si, Ge$ und $Sn^{17,131-133}$.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in der Gruppe B, Al, Ga, In und Tl die Stabilität des Typs $M[Co(CO)_4]_3$ mit isolierten $Co(CO)_4$ -Gruppen zunimmt, und daher die umgekehrte Reihenfolge für die Clusterbildung bestehen könnte. Dies bestätigte sich schon innerhalb der IVb-Gruppe, wo ein $R-C[Co(CO)_4]_3$ nicht bekannt ist, sondern nur die Clusterform $R-CCo_3(CO)_9$.

2.1. Umsetzung von $(Tl)Na[Co(CO)_4]$ mit BBr_3

Setzt man entsprechend den vorangegangenen Ueberlegungen Natrium- oder Thallium-(tetracarbonyl)-kobaltat (-I) mit Bortribromid im Molverhältnis 3:1 in Benzol bei Raumtemperatur miteinander um, so könnte entweder $B[Co(CO)_4]_3$ oder $(CO)_9Co_3B$ gebildet werden. Beim Zutropfen von Bortribromid zu einer $Tl[Co(CO)_4]$ -Lösung in Benzol beobachtet man sofortige Bildung von $TlBr$ und langsame CO -Entwicklung unter rot-braun Färbung der Lösung. Nach vierstündiger Reaktionszeit kann neben $TlBr$ jedoch nur $Co_2(CO)_8$ und $Co_4(CO)_{12}$ isoliert werden. Bor selbst war mit Hilfe der Flammenprobe lediglich im abgefritteten $TlBr$ -Rückstand nachzuweisen, wo es als Bor-(I)-bromid (wahrscheinlich polymer) oder elementar vorliegen könnte. Ähnliches Reaktionsverhalten fand G. Schmid¹²⁴, bei der Umsetzung von Bortrichlorid mit Natrium-(pentacarbonyl)-manganat oder dessen Triphenylphosphin-Derivat $NaMn(CO)_5PPh_3$, bei der

sich keine Bor-Metall-Bindungen erhalten ließen, sondern Mangancarbonyl $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ bzw. $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ in hoher Ausbeute anfiel

2.2. Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

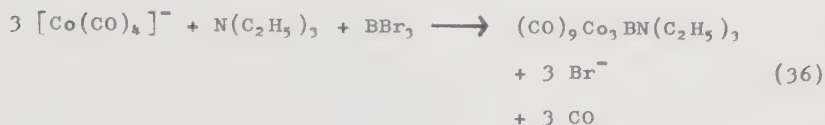
Die Bildung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{B}$ sollte aus folgendem Grund in 2.1. nicht realisierbar sein: Dreibindiges Bor ist im Idealfall trigonal-planar von seinen Liganden umgeben. Im $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{B}$, mit ebenfalls dreibindigem Boratom, müßte eine Winkeldeformation von 120° nach 60° stattfinden. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, sollte sp^3 -Hybridisierung am Bor gewährleistet sein, was durch Verwendung von $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ möglich wird.

Bei der Reaktion zeigte sich jedoch, daß zwar CO-Abspaltung und Halogenid-Ausscheidung eintrat, aber keine identifizierbaren Produkte isoliert werden konnten. Das nicht quantitativ gebildete TiBr verdeutlichte zudem die unvollständig abgelaufene Reaktion. Dies kann unter Umständen in der Stabilität des Triäthylaminadduktes seine Ursache haben.

Die Reaktion wurde deshalb so variiert, daß BBr_3 und Triäthylamin getrennt dem Carbonylat zugesetzt wurden. Dadurch bleibt die Reaktionsfähigkeit des freien Bortribromids erhalten.

Die Reaktion von BBr_3 in Benzol bei Raumtemperatur mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ in Gegenwart stöchiometrischer Mengen $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ läuft ebenfalls unter Halogenid- und CO-Abspaltung ab.

Aus der dunkelrot-braunen benzolischen Lösung kann eine braun-schwarze empfindliche Substanz der Zusammensetzung $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ isoliert werden, Gl.(36):



2.3. Physikalisch-Chemische Untersuchungen und Struktur

Die in 2.2. erhaltene Verbindung zeigt im IR-Spektrum (Abb. 39) $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen im Bereich endständiger Carbonylgruppen, bei 2100, 2075, 2060, 2040 und 2000 cm^{-1} , ansonsten Schwingungen des Triäthylamins. ^{11}B -NMR-Untersuchungen weisen das Boratom durch sein Signal bei $-1,6 \pm 5 \text{ ppm}$ [gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] als vierbindig aus. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Quartett der Methylengruppe bzw. das Triplett der Methylgruppe. Aus kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol folgt der monomere Charakter des Komplexes.

Der in Abb. 40 gemachte Strukturvorschlag zeigt das Boratom als Clusterelement, das zusätzlich durch Triäthylamin stabilisiert ist. Endgültigen Aufschluß kann hier allerdings nur eine Röntgenstrukturanalyse erbringen, die bislang wegen der Schwierigkeit, Einkristalle zu züchten, nicht angegangen werden konnte.

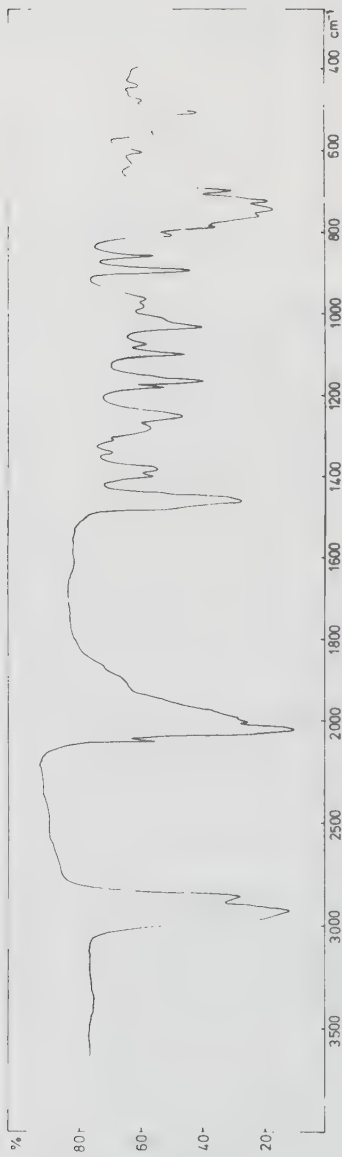


Abb. 39: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{EN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

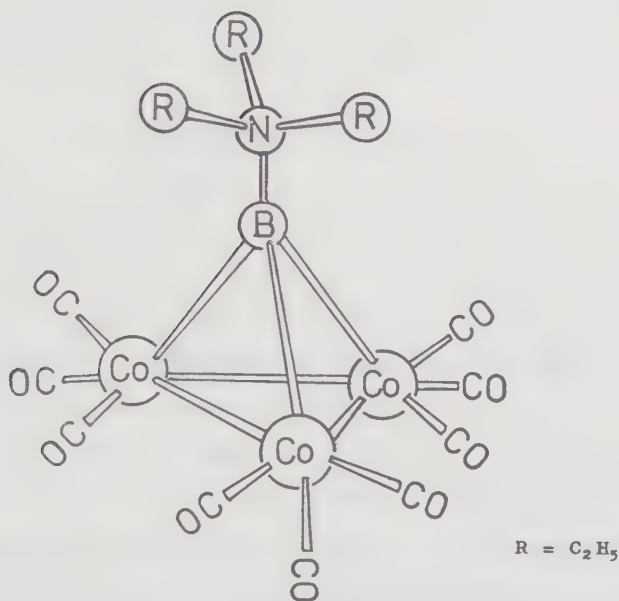
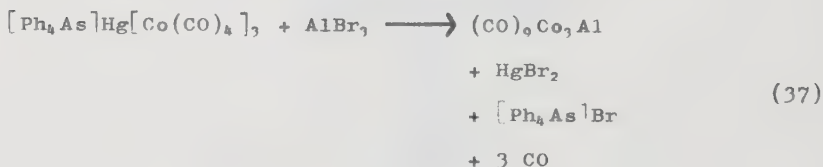


Abb. 40: Strukturvorschlag für $(CO)_9Co_3BN(C_2H_5)_3$

2.4. Umsetzungen von $[Co(CO)_4]^-$ mit BJ_3 bzw. $AlBr_3$ in Gegenwart von $N(C_2H_5)_3$

Die entsprechende Reaktion von Bortrijodid mit $[Co(CO)_4]^-$ und $N(C_2H_5)_3$ führte aus unerklärlichen Gründen nicht zum $(CO)_9Co_3BN(C_2H_5)_3$, obwohl gerade hier eine Halogenid-Abspaltung begünstigt sein sollte. Die Umsetzung des Carbonylates mit $AlBr_3$ dagegen könnte zum $(CO)_9Co_3AlN(C_2H_5)_3$ führen, jedoch sind diese Untersuchungen nicht abgeschlossen. Das IR-Spektrum des entstehenden Komplexes ist identisch mit dem der homologen Borverbindung $(CO)_9Co_3BN(C_2H_5)_3$.

Erwähnt sei noch die versuchte Umsetzung von AlBr_3 mit $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$, die nach Gl.(37) verlaufen sollte,



jedoch nicht zur Reaktion beider Komponenten führte.

2.5. Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit InBr_3 in Gegenwart von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

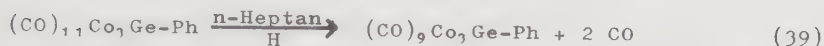
InBr_3 reagiert mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ in Gegenwart von Triäthylamin ausschließlich zum eingangs erwähnten sehr stabilen $[\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3]$. Das bedeutet, daß auch in Anwesenheit von Triäthylamin eine Clusterbildung nicht erzwungen werden kann. Die Lewis-Acidität des Indiums scheint zu schwach zu sein, um mit Triäthylamin sp^3 -Hybridisierung zu ergeben. Denn auch ein $[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$, $\text{InN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ist nicht erhältlich.

2.6. Photolyse und Thermolyse von $[\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3]$

Um dennoch zu Clusterkomplexen des Indiums zu gelangen, sollte durch Photolyse und Thermolyse die Abspaltung von Carbonylgruppen nach Gl.(38) erzwungen werden:



Die thermische Abspaltung von CO-Gruppen führte ja im Falle des $(\text{CO})_{11}\text{Co}_3\text{Ge-Ph}$ gemäß Gl.(39) zum Erfolg ¹⁷:



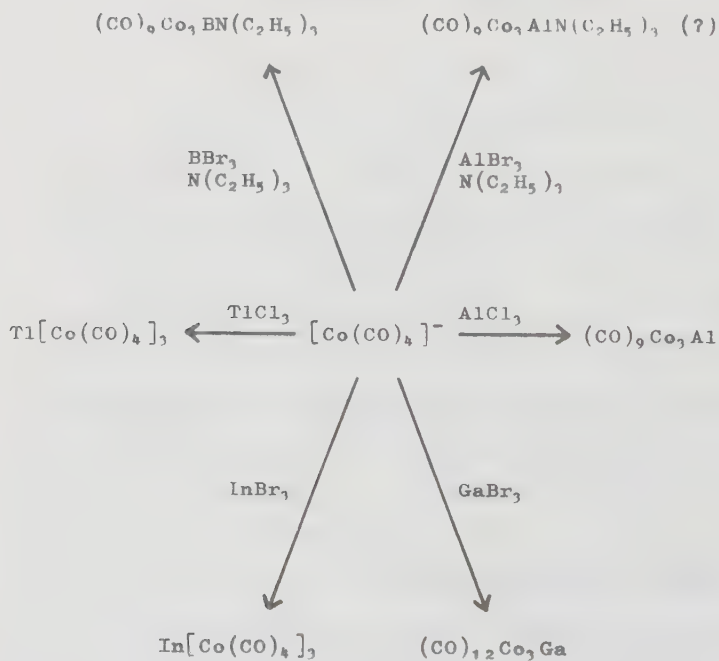
Die UV-Bestrahlung von $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ in Benzol oder Pentan in einer Zwangsumlaufapparatur bewirkt keine Abspaltung von Kohlenmonoxid. Lediglich eine Farbvertiefung nach dunkelrot ist zu beobachten. Auch in Gegenwart von Triäthylamin kann nur der Ausgangskomplex zurückgewonnen werden.

Durch Thermolyse bei 80°C (in Benzol) verändert sich die rote Lösung über grün nach schwarz, unter Bildung dunkler unlöslicher Rückstände. Die Bildung eines $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{In}$ läßt sich nicht nachweisen.

3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die vorstehenden Untersuchungen bestätigen die eingangs erwähnte Vorstellung über Möglichkeiten der Clusterbildung durch Carbonylmetallatreaktionen innerhalb der Gruppe der IIIB-Elemente. Wie in Schema 3 skizziert, führen die Reaktionen bei Bor, Aluminium und Gallium zu den entsprechenden tetraedrischen Clusterverbindungen, wogegen sie beim Indium und Thallium auf der durch ihre Stabilität bedingten Stufe der planaren Komplexe mit isolierten $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen stehen bleiben.

Schema 3: Reaktionen von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit MX_3 im Molverhältnis 3:1



C. ROENTGENSTRUKTURUNTERSUCHUNG VON



I. Allgemeines

Wie in A.I. bereits ausgeführt, ist die Existenz der Methylidyntrikebalt-nonacarbonyl-Cluster-Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-Y}$ anhand von Röntgenstrukturanalysen strukturell gesichert. Das gleiche Strukturprinzip wurde auch von F. Klanberg et al.²⁰ im $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-L- Clustertyp}]$ gefunden.

Der in Abschnitt B.II 7. wiedergegebene Strukturvorschlag für die analogen Verbindungen der allgemeinen Form $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ soll im folgenden durch die Röntgenstrukturuntersuchung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gesichert werden.

II.1. Kristallzüchtung und Vorbereitung der Meßprobe

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wurde nach dem bekannten Verfahren aus Dikobaltoktacobonyl und $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bei 60°C in Benzol dargestellt²².

Zur Kristallzüchtung wurden 500 mg der Substanz in 150 ml Pentan gelöst, indem über zwei Tage lang kräftig gerührt wurde. Die intensiv dunkelrote Lösung wurde nach dem Abfritten zwei Wochen im Kühlschrank belassen, wobei Kristalle anfielen. Die zum Teil feinen Kristallplättchen erscheinen im auffallenden Licht schwarz und im durchfallenden rot.

Für die Messung wurde unter dem Mikroskop ein Kristall der Größe $0,125\text{ mm} \times 0,450\text{ mm} \times 0,400\text{ mm}$ ausgesucht und unter Luftausschluß mit Hilfe einer dazu geeigneten

Glasapparatur in eine Kapillare aus Quarzglas abgefüllt und eingeschmolzen, um ihn vor Hydrolyse bzw. Zersetzung zu schützen.

2. Bestimmung der Kristalldaten

Zur Bestimmung der Elementarzelle wurden Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen* der reziproken Gitterebenen $h0l$, $h1l$, $hk0$, $0kl$ und lkl angefertigt. Die Auswertung der Filmaufnahmen führte zur Aufstellung einer triklinen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten:

a	b	c
13,5744 Å	13,5272 Å	13,3323 Å

α	β	γ
90,5006 °	94,4371 °	85,8300 °

$$V = 2432,5 \text{ Å}^3$$

Entgegen den kristallographischen Konventionen wurde diese Aufstellung für die Elementarzelle gewählt, weil dann alle Winkel nahe bei 90° sind. Die angegebenen Werte für die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mittels der am Vierkreisdiffraktometer gemessenen Beugungswinkeln von 15 Reflexen ermittelt, (033, 033̄, 511̄, 411, 055, 006, 006̄, 059, 011̄, 402, 802̄, 800, 402, 829, 10 2 11).

Die Zahl der Formeleinheiten pro Einheitszelle wurde

* Weissenberg-Goniometer und Integrating Precession-Camera von Enraf Nonius Delft

sowohl über die Rauminkremente ¹³⁴ abgeschätzt, als auch durch eine Dichtebestimmung (pyknometrisch) zu $Z = 4$ bestimmt (Dichte berechnet: $1,76 \text{ gcm}^{-3}$, beobachtet: $1,84 \text{ gcm}^{-3}$).

Die Entscheidung, welche der beiden möglichen Raumgruppen $P1$ oder $P\bar{1}$ zutrifft, konnte noch nicht mit Sicherheit getroffen werden. Nach dem Gang der weiteren Strukturbestimmung ist aber die letztgenannte wahrscheinlich die zutreffende Raumgruppe.

Die Röntgendiagramme zeigten, wie für triklin Symmetrie zu erwarten, keine systematischen Auslöschungen. Es fiel jedoch auf, daß die Reflexe hkl mit $k + l = 2n + 1$ nur geringe Intensität hatten, was auf ein pseudo-basiszentriertes Gitter hindeutet.

3. Bestimmung der Interferenzintensitäten

Die Interferenzintensitäten wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf Nonius mit monochromatischer $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$, Graphitpreßling als Monochromator) nach der ω -scan-Methode in einem Meßbereich von $2\theta < 44^\circ$ bei Raumtemperatur gemessen. Zur Ueberprüfung der Justierung des Kristalles wurden nach jeweils 22 vermessenen Reflexen die Reflexe 022 und $41\bar{1}$ als Kontrollreflexe nachgemessen. Im Anschluß an die Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur wurde nach dem Gauss'schen Näherungsverfahren für die Integration ¹³⁵ eine Absorptionskorrektur gerechnet.

Der lineare Absorptionskoeffizient μ wurde nach

$$\mu = \frac{Z}{V} \sum \mu_a$$

(Z = Zahl der Formeleinheiten, V = Zellvolumen),

der atomare Absorptionskoeffizient μ_a nach

$$\mu_a = \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{\text{Atomgewicht}}{N_L}$$

mit Werten nach Cromer und Libermann¹³⁶ zu $\mu = 22,0 \text{ cm}^{-1}$ berechnet. Für die Absorptionskorrektur wurde für die längste Richtung mit 6 und für die kürzeste mit 4 Integrationspunkten gerechnet. Zur Kontrolle der Korrektur waren die Reflexe 300, 040 und 02 $\bar{2}$ bei mehreren verschiedenen Azimuth-Winkeln (verschiedene Goniometerstellungen) gemessen worden. Anschließend war eine befriedigende Uebereinstimmung ihrer Reflexintensitäten nach der Absorptionskorrektur zu verzeichnen. Insgesamt wurden 2819 Reflexe registriert, die auch zur Strukturbestimmung benutzt wurden; davon waren 97 zu schwach um registriert zu werden, ($F_0 = 0$).

4. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Ortskoordinaten der Kobaltatome konnten aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese ermittelt werden und in zwei Zyklen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme verfeinert werden, wobei für den allgemeinen Temperaturfaktor $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ der Wert

$B = 2,5 \text{ \AA}^2$ angenommen wurde. Minimalisiert wurde $\sum w \left| |F_o| - |F_c| \right|^2$, wobei die Gewichte w aus der Zählstatistik der Meßwerte entnommen wurden ¹³⁷. Der erreichte Zuverlässigkeitsindex betrug danach 49,5 %, ($R = \sum \left| |F_o| - |F_c| \right| / \sum |F_o|$). Den Rechnungen wurden die Atomformfaktoren nach Cromer und Mann ¹³⁸ zugrunde gelegt.

Die anschließend berechnete dreidimensionale Fourier-Synthese zeigte die Lagen aller Carbonylgruppen, sowie der Chlor-, der Stickstoff- und der Boratome. Auf die Ermittlung der Aethylgruppen am Stickstoff wurde an dieser Stelle verzichtet. Vier weitere Verfeinerungszyklen mit angenommenen Temperaturfaktoren von $B = 4,5 \text{ \AA}^2$ für Cl, $B = 4,5 \text{ \AA}^2$ für N, $B = 4,0 \text{ \AA}^2$ für C, $B = 5,0 \text{ \AA}^2$ für O und $B = 4,5 \text{ \AA}^2$ für B führten auf eine Uebereinstimmung von $R = 28,9 \%$ für einen begrenzten Datensatz von 1297 Reflexen ($RhoMax = 0,100$). In den letzten Zyklen wurden auch die Temperaturfaktoren von Kobalt, Chlor und Sauerstoff freigegeben. Der Versuch nun die Lagen der Aethylgruppen mit Hilfe einer Differenz-Fourier-Synthese zu ermitteln ergab kein befriedigendes Ergebnis. Zwar waren Atomlagen mit den erwarteten Werten von ca 1,4 bis 1,6 $\text{\AA}$ für die Stickstoff-Kohlenstoff- bzw. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen zu erkennen, aber die Zahl der Peaks war größer als die erwartete Atomzahl. Versuche zur Verfeinerung der vermutlich richtigen Atomlagen zeigten, daß sich die

Aethylgruppen noch nicht eindeutig fixieren ließen. Durch Variieren der Temperaturfaktoren waren diese von $6,0 \text{ \AA}^2$ teilweise auf unvernünftig hohe Werte von 13 bis $20 \text{ \AA}^2$ angestiegen, was zu einem R-Wert von 24,6 % mit einem begrenzten Datensatz von 448 Reflexen führte ($R_{\text{hoMax}} = 0,05$). Vielleicht ist eine eventuell vorhandene Rotation der Aethylgruppen der Grund für das Anwachsen der Temperaturparameter.

Weiterhin sollte die eingangs schon erwähnte Pseudosymmetrie (annähernde Auslöschungen für Reflexe hkl, $k + l = 2n + 1$) als Ursache anzuführen sein, denn sie gestattet nicht, die Strukturfaktorvorzeichen der pseudoausgelöschten Reflexe mit hinreichender Sicherheit zu ermitteln. Die Pseudosymmetrie gilt für die Kobaltatome, sowie die daran geknüpften Carbonylgruppen und entspricht einer Basiszentrierung mit der Koordinatentransformation:

$$x' = x$$

$$y' = y + 1/2$$

$$z' = z + 1/2$$

Der Rest des Moleküls [Ligand $-\text{BCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$] sollte dieser Symmetriebeziehung nicht unterliegen. Jedoch wurden bei den Fourier-Synthesen immer wieder Atomlagen vorgetäuscht, die ihr gehorchen. Beispielsweise ergab die mit den Kobaltatomen und den Carbonylgruppen gerechnete Fourier-Synthese sowohl die Chloratome der beiden

unabhängigen Moleküle, als auch die zugehörigen pseudo-symmetrieäquivalenten Lagen; hier wurde durch Strukturfaktorrechnungen eine Auswahl getroffen (R-Werte: 42 % mit falschen, R = 33 % mit richtigen Positionen).

Das so gewonnene Strukturmodell des $(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{COBCl}_2\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_1$ ist mit seinen bisherigen Ergebnissen in den folgenden Tabellen wiedergegeben, (Tab. 9 und Tab. 10)

Tab. 9: Atomkoordination und isotrope Temperaturfaktoren*

	x	y	z	B[Å ²]
Co (1)	0,108(1)	0,982(1)	0,670(1)	1,4(0,5)
Co (2)	0,159(1)	0,883(1)	0,826(1)	2,0(0,5)
Co (3)	0,125(1)	0,065(1)	0,840(1)	2,0(0,5)
Cl (1)	0,405(2)	0,151(2)	0,828(2)	6,0(1,0)
Cl (2)	0,460(2)	0,939(3)	0,862(3)	6,0(1,0)
C (1)	0,225(7)	-0,011(8)	0,765(8)	6,0(3,0)
C (2)	0,114(8)	0,092(8)	0,591(8)	4,4(3,0)
C (3)	0,150(9)	0,890(9)	0,578(9)	4,0(3,0)
C (4)	-0,005(9)	0,951(9)	0,659(9)	3,0(3,5)
C (5)	0,044(8)	0,828(8)	0,853(8)	3,0(3,0)
C (6)	0,217(8)	0,799(8)	0,754(8)	2,0(4,0)
C (7)	0,209(8)	0,879(8)	0,949(8)	3,0(3,0)
C (8)	-0,007(10)	0,057(10)	0,873(11)	2,0(4,0)
C (9)	0,137(12)	0,176(12)	0,794(12)	4,0(5,0)
C (10)	0,186(11)	0,088(11)	0,994(11)	6,0(4,0)
O (1)	0,317(4)	0,002(4)	0,732(4)	3,0(1,0)
O (2)	0,093(4)	0,170(4)	0,568(3)	2,5(1,0)

*Die Standardabweichungen in Klammern sind entsprechend ihrer Stellenzahl den letzten Funktionswerten zuzuordnen.

Tab. 9: Fortsetzung

	x	y	z	$B[\text{\AA}^2]$
O (3)	0,186(5)	0,849(6)	0,513(6)	5,0(2,0)
O (4)	-0,108(4)	0,945(4)	0,675(4)	4,0(2,0)
O (5)	-0,037(4)	0,823(4)	0,888(4)	3,0(1,0)
O (6)	0,272(3)	0,733(4)	0,705(3)	2,0(1,0)
O (7)	0,276(5)	0,860(5)	0,013(5)	3,0(2,0)
O (8)	-0,058(4)	0,061(4)	0,895(4)	3,5(1,0)
O (9)	0,132(5)	0,276(6)	0,757(5)	6,0(2,0)
O (10)	0,230(4)	0,092(4)	0,054(4)	3,0(1,0)
B (1)	0,424(17)	0,024(15)	0,741(15)	5,0(3,0)
N (1)	0,498(9)	0,035(8)	0,693(8)	4,0(3,5)
Co (4)	0,109(1)	0,493(1)	0,174(1)	2,0(0,5)
Co (5)	0,169(1)	0,390(1)	0,319(1)	1,0(0,5)
Co (6)	0,131(1)	0,571(1)	0,338(1)	1,0(0,5)
Cl (3)	0,360(3)	0,626(3)	0,137(3)	5,0(1,0)
Cl (4)	0,403(3)	0,405(3)	0,128(3)	5,0(1,0)
C (11)	0,223(8)	0,506(9)	0,266(8)	3,0(3,5)
C (12)	0,098(8)	0,577(8)	0,126(8)	2,5(3,0)
C (13)	0,149(8)	0,439(8)	0,114(8)	4,5(3,0)
C (14)	-0,013(8)	0,473(8)	0,170(8)	6,0(3,0)
C (15)	0,087(9)	0,362(9)	0,361(9)	3,0(4,0)
C (16)	0,217(9)	0,285(9)	0,278(9)	3,0(3,0)
C (17)	0,245(8)	0,354(8)	0,410(9)	2,0(3,5)
C (18)	0,012(9)	0,579(9)	0,370(9)	3,5(3,5)
C (19)	0,137(9)	0,690(9)	0,303(9)	1,0(3,0)
C (20)	0,196(10)	0,582(10)	0,450(10)	2,0(4,0)

Tab. 9: Fortsetzung

	x	y	z	B[Å ²]
O (11)	0,329(5)	0,510(5)	0,279(5)	6,0(2,0)
O (12)	0,112(5)	0,657(6)	0,050(6)	6,0(2,0)
O (13)	0,166(4)	0,370(5)	0,028(4)	4,0(1,5)
O (14)	-0,094(6)	0,449(6)	0,155(6)	6,0(2,0)
O (15)	-0,009(4)	0,313(4)	0,357(4)	3,0(1,5)
O (16)	0,246(3)	0,204(4)	0,248(3)	3,5(1,0)
O (17)	0,278(4)	0,349(4)	0,507(3)	3,0(1,0)
O (18)	-0,092(5)	0,565(5)	0,395(5)	4,0(1,5)
O (19)	0,143(4)	0,761(5)	0,291(4)	3,0(1,5)
O (20)	0,258(6)	0,590(6)	0,507(6)	1,0(2,5)
B (2)	0,408(13)	0,521(11)	0,242(12)	3,0(5,0)
N (2)	0,509(9)	0,517(8)	0,292(8)	3,0(3,0)

Tab. 10: Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (in Grad)*

Co - Co	2,53
Co - C (apikal)	1,90
Co - C (terminal)	1,78
O - C (apikal)	1,37
O - C (terminal)	1,16
B - O	1,29
B - N	1,53
B - Cl	2,11

*Wegen der bestehenden Ungenauigkeit der Strukturbestimmung sind hier Mittelwerte für Molekül 1 angegeben.

Tab. 10: Fortsetzung

Co - Co - Co	60,0
Co - C (apikal) - Co	83,4
Co - C (apikal) - O	129,8
C (äquatorial) - Co - C (äquatorial)	95,7
C (äquatorial) - Co - C (axial)	101,6
C (apikal) - Co - Co	48,3
O (1) - B (1) - N (1)	136,6
C (1) - O (1) - B (1)	144,7
C (1) - Co - C (axial)	139,6
C (1) - Co - C (äquatorial)	105,6

III. Diskussion der Ergebnisse

Das bisher gewonnene Strukturbild ohne die Aethylgruppen zeigt Abb. 41.

Es ist die erwartete Molekülgestalt zu erkennen, die den in B.II.7. formulierten Strukturvorschlag unterstützt. Demnach folgt das $(CO)_9Co_3CO$ - Gerüst der idealen C_{3v} -Symmetrie und ist weitgehend identisch mit den Strukturen anderer Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Cluster-Systeme 15,20,44,66,67. Im Co_3C - Tetraeder, dessen Kobaltatome je zwei äquatoriale und eine axiale Carbo-nylgruppe tragen, erreicht jedes Kobaltatom seine geschlossene Elektronenkonfiguration.

Die angegebenen durchschnittlichen Bindungslängen und Bindungswinkel sind trotz des noch recht ungenauen

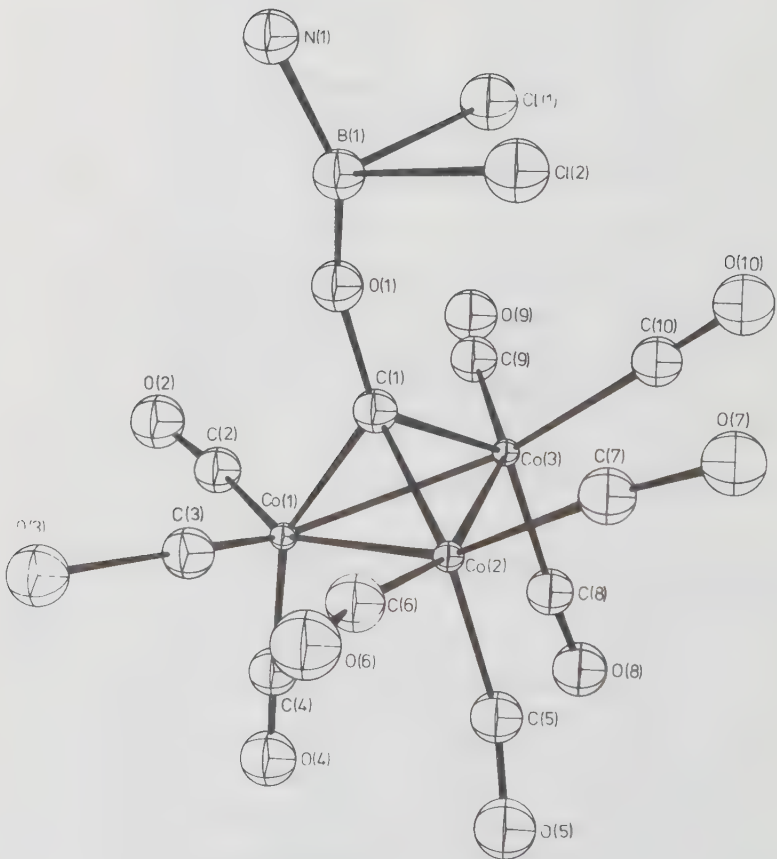


Abb. 41: Strukturbild des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}$ -Teiles im $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Standes der Strukturbestimmung größenordnungsmäßig schon gut mit den entsprechenden Werten anderer Co_3C - Clustersysteme vergleichbar, von denen einige in Tab. 11 gegenübergestellt sind. Auf eine weitere Diskussion wird an dieser Stelle verzichtet, da das Co_3C - Gerüst ausführlich von L.F. Dahl ^{44,66} diskutiert wurde.

Tab. 11: Einige Abstände (Å) und Winkel (in Grad) im Vergleich mit: $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-CH}_3$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-BCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-CH}_3$	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO-BH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
Co - Co	2,53	2,467	2,495
Co - C (1)	1,90	1,90	1,92
Co - C (2)-(10)	1,78	1,80	1,79
C (2)-(10) - O (2)-(10)	1,16	1,10	1,113
Co - Co - Co	60,0	60,0	60,0
C (1) - Co - Co	48,3	49,4	49,4
C (1) - Co - - C (äquatorial)	105,6	102,7	101,0
C (1) - Co - - C (axial)	139,6	141,9	142,2
C (äquatorial) - Co - - C (äquatorial)	95,7	97,2	95,0
C (äquatorial) - Co - - C (axial)	101,6	102,2	104,1
Co - C (1) - Co	83,4	81,1	81,3
Co - C (1) - O (1)	129,8	--	132,0

Nach Koordination durch den Liganden $-\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ist die C_{3v} -Symmetrie und auch die C_3 -Symmetrie gestört, weil dieser nicht gerade über dem $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}$ -Gerüst steht, sondern abgelenkt ist. Dies verdeutlicht der Winkel $\text{C}(1) - \text{O}(1) - \text{N}(1)$ von $166,3^\circ$, der im $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $166,0^\circ$ beträgt und somit eine Abknickung von 14° gefunden wurde²⁰.

Das Boratom selbst befindet sich im Zentrum eines verzerrten Tetraeders, der aus Sauerstoff, Stickstoff und den beiden Chloratomen gebildet wird. Der gefundene Bor-Chlor-Abstand von $2,1 \text{ \AA}$ ist allerdings noch nicht in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von $1,8 \text{ \AA}$ für vierbindiges Bor¹³⁹⁻¹⁴¹.

Für die an das Bor koordinierte noch unvollständig gefundene Triäthylamin-Gruppe, sollte ebenfalls eine tetraedrische Anordnung zu erwarten sein, mit dem Stickstoff im Zentrum und den vier Ecken, bestehend aus Bor und den drei α -Kohlenstoffatomen der drei Äthylgruppen.

Wegen der durch die Pseudosymmetrie hervorgerufenen großen Schwierigkeiten, ließ es der geschätzte Zeitaufwand für die Fertigstellung der Röntgenstrukturanalyse ratsam erscheinen, an dieser Stelle vorerst abubrechen, da das Strukturprinzip nun gesichert ist. Somit lassen sich alle vorstehend beschriebenen Verbindungen des $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ - Typs einwandfrei den Methylidyn-Clustersystemen zuordnen.

IV. Verzeichnis der verwendeten Rechenprogramme

An der Telefunken TR 4 des Rechenzentrums der Universität Marburg wurden folgende Algol-Programme verwendet:

CADLP, Algol-Programm zur Auswertung und LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, von U. Müller (1971)

ABSCORR, Algol-Programm zur Absorptionskorrektur. Labor voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit, Utrecht (1966). Für die Vierkreis-Geometrie abändert von U. Müller

MALSI, MALSF, Algol-Varianten des Programms ORFLS von W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy (ORNL-TM-305, Oak Ridge, Tenn., 1962)

W. Fischer, Algol-Version des Programmes zur Fourier-Synthese von Block und Holden (U.S. National Bureau of Standards)

An der IBM 370/145 des Fachbereichs Geowissenschaften der Universität Marburg wurde mit Programmen des X-Ray 70 Systems des Max-Planck-Institutes für Eiweiß- und Lederforschung München gerechnet.

Insbesondere wurde das Programm zur Fourier- und Patterson-Synthese von J.R. Holden, J.M. Stewards und H. Takeda und das Verfeinerungsprogramm ORFLS von W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy benutzt.

Außerdem wurde das Programm DANFIG zur Berechnung von Atomabständen und Bindungswinkeln, welches auf dem Programm ORTEP von W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy basiert, verwendet, sowie das Programm ORTEP selbst.

D. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Allgemeine Arbeitsmethoden und Geräte

Wegen der großen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der meisten Substanzen wurden alle Versuche in einer Inertgasatmosphäre aus Stickstoff ausgeführt, der über Silicagel, KOH und Phosphorpentoxid getrocknet wurde. Es wurden ausschließlich abgeschlossene mit Hähnen versehene Glasapparaturen benutzt, die vor Reaktionsbeginn evakuiert, ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff belüftet wurden. Der Abschluß des Systems wurde jeweils durch einen mit Quecksilber gefüllten Blasenähler mit eingeschliffenem, hochvakuum sicheren Rückschlagventil erreicht. Das Rühren von Lösungen erfolgte mit Hilfe von Magnetstäben und zugehörigen Magnetrührern.

Für Arbeiten im Vakuum stand eine konventionelle Hochvakuumanlage zur Verfügung.

Sämtliche Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen unter Stickstoff nach Vortrocknen, mit LiAlH_4 (Pentan, Tetrahydrofuran, Diäthyläther, Toluol, Methylenchlorid, Cyclohexan) bzw. Kalium (Benzol) getrocknet und frisch destilliert eingesetzt.

II. Chemische Analysenmethoden

1. C/H/N- Analysen

Luftempfindliche Substanzen wurden vom 'Mikroanalytischen Laboratorium, A. Bernhardt, Elbach' analysiert. Luftstabile Verbindungen wurden mit Hilfe eines C/H/N- Uni-

versalverbrennungsautomaten nach Monar der Firma Heraeus, Hanau in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg ausgeführt.

2. Halogen-Analysen

wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg durchgeführt. Chlor- und Brom- haltige Verbindungen wurden dazu in einer Nickelmombe mit Na_2O_2 nach 'Wurzschnitt' aufgeschlossen und mit Hilfe eines Hillerkus-Titrigraphen argentometrisch bestimmt.

Jod- haltige Substanzen wurden nach dem 'Wurzschnitt-Aufschluß' mit Na_2SO_3 in saurem Medium reduziert und das Jodid ebenfalls argentometrisch titriert.

Fluor- haltige Substanzen wurden beim 'Mikroanalytischen Laboratorium, A. Bernhardt, Elbach' analysiert.

3. Bor-Analysen

Der Borgehalt wurde vom 'Mikroanalytischen Laboratorium, A. Bernhardt, Elbach' bestimmt, oder selbst als Mannitoborsäure alkalimetrisch ermittelt.

Dazu wurden die Verbindungen in einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter durch Zugabe von ca 10 ml konz. H_2SO_4 und 10 ml H_2O_2 (30%) aufgeschlossen. Anschließend wurde unter Rückfluß so lange gekocht, bis die Lösung klar rosa gefärbt war. Nach erfolgter Abkühlung wurde mit NaOH neutralisiert, mit Mannit versetzt und die Mannito-

borsäure mit n/10- NaOH titriert. Der Titrationsendpunkt wurde mit einem pH-Meter überprüft.

4. Kobalt-Analysen

wurden von der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg komplexometrisch mit Titriplex III und Murexid als Metallindikator bestimmt, bzw. vom 'Mikroanalytischen Laboratorium, A. Bernhardt, Elbach' vorgenommen, oder nach J.J. Lingane ¹⁴² als $K_3Co(NO_2)_6$ gravimetrisch selbst ermittelt.

Dazu wurden die Substanzen nach dem 'Wurzschnitt-Aufschluß' in wenig destilliertem Wasser gelöst. Das braune Kobalthydroxid wurde abfiltriert, mit 1n-NaOH gewaschen, in wenig konz. Salzsäure in der Hitze gelöst und die filtrierte Lösung mit verdünnter Natronlauge neutralisiert. Erfolgte der Aufschluß mit konz. H_2SO_4/H_2O_2 wurde die rosa gefärbte Lösung mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht und das ausgefallene Kobalthydroxid abfiltriert, mit verdünnter NaOH gewaschen, in konz. HCl gelöst und mit verdünnter NaOH neutralisiert.

5. Gallium-Analysen

wurden vom 'Mikroanalytischen Laboratorium, A. Bernhardt, Elbach mit Hilfe der Atomabsorption bestimmt.

III. Physikalisch-Chemische Methoden

1. IR-Spektren

Perkin-Elmer 457 Grating Infrared Spektrophotometer
Perkin-Elmer 225 Infrarot Gitterspektrophotometer mit
KBr- Platten in Nujol-Suspension bzw, KBr- Küvetten in
 CH_2Cl_2 - Lösung.

2. ^1H -NMR-Spektren

T 6055 Perma-Look

3. ^{11}B -NMR-Spektren

Varian HA 100; Messungen bei 32,1 MHz (SB 63,15 ppm)
mit $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als externer Standard.

4. Massenspektren

Atlas CH 4

5. Leitfähigkeitsmessungen

Konduktoskop E 365 B, Metrohm, Herisau

6. Magnetmessungen

wurden freundlicherweise von den Herren H.J. Hennig und
G. Etzrodt im Fachbereich Chemie der Universität Marburg
mit einer 'Magnetischen Waage', die nach der Gouy-Methode
arbeitete, durchgeführt.

IV. Ausgangsverbindungen

1. Käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden:

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Fa. Fluka, Buchs, Schweiz
AgBF_4	Fa. Alpha Products, Beverly/Mass. USA
BCl_3	Elektroschmelzwerk, Kempten
BBr_3	Fa. T. Schuchardt, München
InBr_3	Fa. T. Schuchardt, München
TlCl_3	Fa. T. Schuchardt, München
Tl	Fa. Riedel de Haen, Seelze/Hannover

2. Käuflich erworben und sublimiert, destilliert bzw. umkristallisiert eingesetzt wurden:

AlCl_3	Fa. T. Schuchardt, München
AlBr_3	Fa. E. Merck, Darmstadt
AlJ_3	Fa. T. Schuchardt, München
GaBr_3	Fa. E. Merck, Darmstadt
Ph_4AsCl	Fa. EGA Chemie, Steinheim
PPh_3	Fa. T. Schuchardt, München
AsPh_3	Fa. Fluka, Buchs, Schweiz
Pyridin	Fa. Rütgers, Essen
PCy_3	Fa. T. Schuchardt, München
$\text{P}(\text{but})_3$	Fa. E. Merck, Darmstadt
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Fa. Bayer, Leverkusen

V. Ausgangspräparate

1. Lithiumboranat, LiBH_4

wurde nach Literaturangaben dargestellt ¹⁴³.

2. Bortriiodid, BI_3

wurde nach Literaturangaben von Th. Renner aus Lithiumboranat und Jod erhalten ¹⁴⁴.

3. Triäthylamin-bortriiodid, $\text{J}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

ließ sich in Anlehnung an die Darstellung von $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, nach W. Gerrard et al ¹⁴⁵ aus BI_3 und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ darstellen.

Ansatz: 3,92 g (10,0 mmol) BI_3 in 50 ml Benzol
1,01 g (10,0 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 200 ml Pentan
Ausbeute: 3,8 g $\text{J}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 77,1 % der Theorie

4. Triäthylamin-bortribromid, $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

konnte entsprechend aus BBr_3 und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dargestellt werden.

Ansatz: 2,51 g (10,0 mmol) BBr_3 in 50 ml Pentan
1,01 g (10,0 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 200 ml Pentan
Ausbeute: 2,7 g $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 69 % der Theorie

5. Triäthylamin-aluminiumtrichlorid, $\text{Cl}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

entsteht aus stöchiometrischen Mengen AlCl_3 und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Ansatz: 1,33 g (10,0 mmol) AlCl_3 in 50 ml Benzol
1,01 g (10,0 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 200 ml Pentan

Ausbeute: 1,75 g $\text{Cl}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 75 % der Theorie

6. Triäthylamin-galliumtribromid, $\text{Br}_3\text{GaN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

wurde analog aus GaBr_3 und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dargestellt.

Ansatz: 3,09 g (10,0 mmol) GaBr_3 in 50 ml Benzol

1,01 g (10,0 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 200 ml Pentan

Ausbeute: 3,7 g $\text{Br}_3\text{GaN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 90 % der Theorie

7. Triäthylamin-aluminiumwasserstoff, $\text{H}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

konnte nach Literaturangaben aus LiAlH_4 , AlCl_3 und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Aether dargestellt werden ¹⁴⁶.

8. Triphenylphosphin-bortribromid, $\text{Ph}_3\text{PBBBr}_3$

ließ sich in Anlehnung an die Darstellung der Triäthylamin-addukte aus BBr_3 und PPh_3 erhalten.

Ansatz: 2,62 g (10,0 mmol) PPh_3 in 50 ml Benzol

2,51 g (10,0 mmol) BBr_3 in 200 ml Pentan

Ausbeute: 4,1 g Br_3BPPH_3 , 80 % der Theorie

9. 1,2 Bis-(diphenylphosphino)-äthan, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2$

gewinnt man nach J. Chatt und F.A. Hart ¹⁴⁷ aus Lithium, PPh_3 und 1,2-Dichloräthan.

10. Natrium-(tetracarbonyl)-kobaltat (-I), $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$

wurde aus Dikobaltoktacobonyl mit 1 %-igem Natrium-Amalgam in Diäthyläther dargestellt. Wegen der äußerst hohen Oxidationsempfindlichkeit des $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ wurde das

Natrium-Amalgam nach beendeter Reaktion, die sich durch die Entfärbung der Aetherlösung anzeigt, durch einen am Boden des Reaktionskolbens befindlichen Ablasshahn entfernt und das Salz sofort weiterverarbeitet.

11. Thallium-(tetracarbonyl)-kobaltat (-I), $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$

läßt sich aus metallischem Thallium und Dikobaltoktacobonyl in Toluol darstellen¹⁴⁸.

Ansatz: 6 g Thallium

4,0 g (11,73 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 100 ml Toluol

Ausbeute: 5,2 g $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, 60 % bezogen auf eingesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

12. Quecksilber-bis-(tetracarbonylkobaltat), $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$

wurde nach Literaturangaben¹⁴⁹ aus HgCl_2 und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ bzw. $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Aether dargestellt.

Ansatz: 6,76 g (18,0 mmol) $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 200 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
2,44 g (8,99 mmol) HgCl_2 p.a.

Ausbeute: 4,6 g $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, 68 % bezogen auf eingesetztes $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$

13. Indium-tris-(tetracarbonylkobaltat), $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$

war nach Literaturangaben aus InBr_3 und Thallium- bzw. Natrium-(tetracarbonyl)-kobaltat in Tetrahydrofuran erhältlich¹²⁹.

Ansatz: 6,4 g (17,0 mmol) $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 100 ml THF
1,7 g (4,8 mmol) InBr_3

Ausbeute: 1,9 g $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$, 63 % bezogen auf eingesetztes InBr_3

14. Tetraphenylarsonium-Quecksilber-tris-(tetracarbonyl-kobaltat), $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$

war nach Literaturangaben aus $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und Ph_4AsCl in Tetrahydrofuran zugänglich ¹⁵⁰.

Ansatz: 4,45 g (8,2 mMol) $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ in 40 ml THF
3,08 g (8,2 mMol) $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 50 ml THF
3,44 g (8,2 mMol) Ph_4AsCl in 100 ml dest. H_2O

Ausbeute: 5,2 g $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$, 68,3 % bezogen auf eingesetztes $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$

VI. Versuchsbeschreibungen

Versuch 1: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BBr_3

Ansatz: 1,50 g (4,4 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 1,13 g (4,5 mMol) BBr_3

1,50 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden in 100 ml Benzol gelöst und mit 1,13 g BBr_3 in 50 ml Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Lösung wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht und aufgrund des ^{11}B -Signales das Vorliegen von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{BBr}_3$ bewiesen. Zum Zwecke der Isolierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{BBr}_3$ wurde die Reaktion in Toluol wiederholt und anschließend auf -70°C abgekühlt. Der so ausgefrorene Niederschlag (orange-gelb) wurde mit einer Kältefritte (gekühlt mit Methanol/Trockeneis) abgefrittet und im H.V. getrocknet. Der isolierte gelb-braune Feststoff erwies sich IR-spektroskopisch als $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Versuch 2: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BCl_3

Ansatz: 1,50 g (4,4 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 0,59 g (5,0 mMol) BCl_3

Analog Versuch 1 wurden 1,50 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 0,59 g BCl_3 in 150 ml Toluol miteinander umgesetzt und von der Lösung ein ^{11}B -NMR-Spektrum bei -15°C aufgenommen, welches schwache Adduktbildung zum $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{BCl}_3$ anzeigte. Isolierungsversuche in der Kälte führten nicht zum Erfolg.

Versuch 3: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BJ_3

Ansatz: 1,50 g (4,4 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 2,0 g (5,0 mMol) BJ_3

1,50 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden mit 2,0 g BJ_3 in 150 ml Benzol umgesetzt. Während sich die Lösung dunkelbraun färbte, war eine deutliche CO-Entwicklung zu erkennen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigte eine starke asymmetrische Verbreiterung des ^{11}B -Signals des freien Bortrijodids. Nach zwei Stunden wurde abgefrittet und CoJ_2 als schwarzer Rückstand isoliert. Die rot-braune Lösung wurde eingeeengt; das zurückbleibende dunkle Pulver zeigte nur noch schwache $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen im IR-Spektrum.

Versuch 4: Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{AlCl}_3$

Ansatz: 1,50 g (4,4 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 0,67 g (5,0 mMol) AlCl_3

0,67 g sublimiertes AlCl_3 wurden in 100 ml Benzol gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 1,50 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 100 ml Benzol bei Raumtemperatur zugetropft. Nach zwei Stunden wurde der gelb-braune Niederschlag abgefrittet, zweimal mit je 50 ml Benzol gewaschen und i.H.V. getrocknet. Die dunkelgelbe Substanz wurde durch IR-Spektrenvergleich mit $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{AlBr}_3$ ²² identifiziert.

Versuch 5: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit AlJ_3

Ansatz: 1,50 g (4,4 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 2,04 g (5,0 mMol) AlJ_3

1,50 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden mit 2,04 g AlJ_3 analog Versuch 4 miteinander umgesetzt. Hierbei setzte eine deutliche CO-Entwicklung ein und die Lösung färbte sich dunkelbraun. Nach drei Stunden wurde schwarzes CoJ_2 abgefrittet. In der Lösung waren nur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ nachzuweisen.

Versuch 6: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$

Ansatz: 2,7 g (8,7 mMol) GaBr_3
 3,0 g (8,8 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

2,7 g frisch sublimiertes GaBr_3 wurden in 50 ml Benzol gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 3,0 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 100 ml Benzol bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nach ca zwei Stunden war die zuerst stark einsetzende Gasentwicklung beendet. Aus der hellen Reaktionslösung wurde das hellgrüne ausgefallene $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ abgefrittet, mehrere Male mit je 50 ml Benzol und anschließend mit 100 ml Pentan gewaschen und i.H.V. getrocknet.

Ausbeute: 3,9 g $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, 65,6 % bezogen auf eingesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Analysen: $\text{C}_6\text{Br}_4\text{Co}_2\text{GaO}_6$ (675,26)

	C	Br	Co	Ga
gef.:	10,10	47,35	17,55	10,60
ber.:	10,66	47,34	17,46	10,33

Versuch 7: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$

Ansatz: 3,0 g (8,8 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
2,7 g (8,7 mMol) GaBr_3

Eine Lösung von 3,0 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 100 ml THF wurde unter Rühren mit 2,7 g sublimiertes GaBr_3 in 50 ml THF bei Raumtemperatur versetzt. Die sofort stark einsetzen-
de CO-Entwicklung war nach ca einer Stunde beendet, während sich die Lösung dunkelgrün bis dunkelblau färbte. Nach Einengen auf ca 50 ml ließ sich durch Zugabe von 200 ml Pentan im Eisbad hellblaues $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ isolieren, das mehrere Male mit je 50 ml Pentan gewaschen und dann i.H.V. getrocknet wurde.

Ausbeute: 3,4 g $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$, 50,6 % bezogen auf eingesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Analysen: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{Co}_2\text{GaO}_6$ (763,465)

	C	H	Br	Co	Ga
gef.:	20,20	2,60	41,90	15,00	9,02
ber.:	18,86	2,10	41,87	15,44	9,13

Versuch 8: Umsetzung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ mit THF

Ansatz: 0,857 g (1,3 mMol) $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$
100 ml THF

0,857 g $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ wurden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die sich entwickelnde Menge Kohlenmonoxid wurde mit Hilfe einer Gasbürette bestimmt. Nach zehn Minuten war die Reaktion beendet und aus der blau-grünen Lösung ließ sich wie in Versuch 7 $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ isolieren,

welches durch Spektrenvergleich mit authentischen Proben identifiziert wurde.

Gemessene Menge CO : 55 ml

Berechnete Menge CO: 58,24 ml

Versuch 9: Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$

Ansatz: 1,50 g (4,4 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
1,56 g (4,4 mMol) InBr_3

Die Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ erfolgte analog der Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ (Versuch 6).

Ausbeute: 1,8 g $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, 56,8 % bezogen auf eingesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Zur Identifizierung genügte der Vergleich des IR-Spektrums mit dem von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, die praktisch identisch sind.

Versuch 10: Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$

Ansatz: 1,56 g (4,4 mMol) InBr_3
1,50 g (4,4 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
100 ml THF

Die Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ erfolgte analog zu den Versuchen 7 und 8. Identifizierung gelang durch IR-Spektrenvergleich mit $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$.

Versuch 11: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit TlCl_3

Ansatz: 1,50 g (4,4 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
1,40 g (4,4 mMol) TlCl_3

1,50 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden mit 1,40 g i.H.V. getrocknetem TiCl_3 in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei sich deutliche Gasentwicklung bemerkbar machte. Nach drei Stunden ließ sich jedoch nur CoCl_2 isolieren.

Versuch 12: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4$

Ansatz: 2,00 g (2,96 mmol) $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$
 1,57 g (6,0 mmol) PPh_3

2,00 g $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ wurden in 100 ml THF gelöst, wodurch sich die blau-grüne Lösung des THF-Komplexes $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ bildete. Dazu tropft man 1,57 g PPh_3 in 50 ml THF bei Raumtemperatur. Nach halbstündigem Rühren hatte sich die Farbe von blau über grün nach gelb-braun verändert, ohne daß Gasentwicklung zu erkennen war. Nach Einengen der Lösung auf ca 30 ml, ließ sich durch Zugabe von Pentan im Eisbad gelb-grünes $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4$ ausfällen, das abgefrittet, aus Pentan/Benzol oder Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert und i.H.V. getrocknet wurde.

Ausbeute: 1,7 g $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4$, 34,4 % bezogen auf eingesetztes $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$

Analysen: $\text{C}_{76}\text{H}_{60}\text{Br}_4\text{Co}_2\text{GaO}_4\text{P}_4$ (1668,384)

	C	H	Br	Co	Ga
gef.:	53,92	3,60	20,30	7,40	3,83
ber.:	54,66	3,59	19,17	7,06	4,18

Versuch 13: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PCy}_2)_4$

Ansatz: 2,00 g (2,96 mMol) $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$
1,68 g (6,0 mMol) PCy.

Entsprechend Versuch 12 ließ sich unter Verwendung von Triäthylhexylphosphon gelb-grünes $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PCy}_2)_4$ erhalten.

Ausbeute: 1,35 g $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{PCy}_2)_4$, 37,8 % bezogen auf eingesetztes $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$

Analysen: $\text{C}_{76}\text{H}_{132}\text{Br}_4\text{Co}_2\text{GaO}_8\text{P}_4$ (1739,164)

	C	H	Br	Co
gef.:	53,52	7,76	17,50	6,10
ber.:	52,44	7,59	18,38	6,78

Versuch 14: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$

Ansatz: 2,00 g (2,96 mMol) $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$
1,20 g (3,0 mMol) TPE

Analog zu Versuch 12 und 13 ließ sich unter Verwendung von TPE braunes feinkristallines $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$ darstellen.

Ausbeute: 1,1 g $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$, 26,3 % bezogen auf eingesetztes $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$

Analysen: $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{Co}_2\text{GaO}_8\text{P}_4$ (1416,124)

	C	H	Br	Co
gef.:	45,91	3,47	21,50	7,40
ber.:	47,46	3,39	22,57	8,32

Versuch 15: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$

Zur Darstellung des H_2O -Komplexes wurde $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ auf einer Fritte der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt (Durchsaugen von Luft mit der Wasserstrahlpumpe), wobei sich quantitativ das rosarote $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ bildete.

Analysen: $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_4\text{Co}_2\text{GaO}_8$ (691,264)

	C	H
gef.:	6,97	1,31
ber.:	6,94	1,16

Versuch 16: Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ aus
 $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$

Der Komplex $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ konnte auch durch Kontakt mit Luftfeuchtigkeit aus $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ erhalten werden. Dabei war deutlich THF-Ausscheidung zu beobachten (Geruch). Nach Verdampfen des Tetrahydrofurans hatte sich quantitativ $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ gebildet. Die Identifizierung erfolgte IR-spektroskopisch mit Proben aus Versuch 15.

Versuch 17: Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$

$\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ ist in Analogie zu den Versuchen 15 und 16 aus $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ bzw. $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ erhältlich. Die Identifizierung erfolgte durch Spektrenvergleich.

Versuch 18: Umsetzung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ mit Pyridin

Ansatz: 2,00 g (2,96 mmol) $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$
 0,48 g (6,0 mmol) Pyridin

Nach einstündiger Reaktionszeit der beiden Komponenten resultierte eine klare dunkeltürkisfarbene Lösung. Auf Zugabe von Pentan wurden 0,90 g eines dunkelblauen Feststoffes isoliert.

Analysen: [berechnet für $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{Py})_4$] (935,621)

	C	H	Br	Co	Ga	N
gef.:	29,83	2,55	38,55	13,3	5,29	6,89
ber.:	30,78	2,14	34,16	12,60	7,45	5,99

Die Analysen lassen eine eindeutige Identifizierung nicht zu.

Versuch 19: Umsetzung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ mit Pyridin
bei 80°C

Ansatz: 2,00 g (2,96 mmol) $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$
 0,48 g (6,0 mmol) Pyridin

2,00 g $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ wurden mit 0,48 g Pyridin zwei Stunden in 100 ml Benzol unter Rückfluß gekocht. Das anfangs heterogene gelb-grüne Reaktionsgemisch [Schwerlöslichkeit des $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$] wurde klar und dunkelblau. Nach Abkühlen und Einengen auf ca. 30 ml wurde mit Pentan versetzt. Die dadurch zur Kristallisation gebrachte kräftig blaue Substanz zeigte im IR-Spektrum keine Carbonylabsorptionen mehr und erwies sich als CoBr_2Py_2 .

Analysen: $C_{10}H_{10}Br_2CoN_2$ (376,95)

	C	H	N
gef.:	31,00	2,53	6,94
ber.:	31,83	2,65	7,48

Versuch 20: Umsetzung von $GaCo_2Br_4(CO)_6$ mit $P(but)_3$,

Ansatz: 2,00 g (2,96 mMol) $GaCo_2Br_4(CO)_6$
 1,21 g (6,0 mMol) $P(but)_3$

2,00 g $GaCo_2Br_4(CO)_6$ wurden in 100 ml THF gelöst und mit 1,21 g $P(but)_3$ versetzt. Nach 10 Minuten war die Lösung nach gelb umgeschlagen, ohne Kohlenmonoxid zu entwickeln. Nachdem vom Lösungsmittel befreit worden war, ließ sich ein gelb-braunes Oel erhalten, welches in der Kälte mit Pentan zur Kristallisation gebracht werden konnte. Analytisch ließ es sich nicht als $GaCo_2Br_4(CO)_4[P(but)_3]_4$ identifizieren.

Analysen: [berechnet für $GaCo_2Br_4(CO)_4[P(but)_3]_4$]
 (1427,116)

	C	H
gef.:	29,31	5,13
ber.:	43,72	7,57

Versuch 21: Umsetzung von $GaCo_2Br_4(CO)_6$ mit $AsPh_3$

Ansatz: 2,00 g (2,96 mMol) $GaCo_2Br_4(CO)_6$
 1,84 g (6,0 mMol) $AsPh_3$

Wie bei Versuch 19 konnte kein definiertes Produkt erhalten werden. Das isolierte braune Oel kristallisierte mit Pentan im Eisbad teilweise, und eine bräun-

liche Substanz wurde erhalten.

Analysen: [berechnet für $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{AsPh}_3)_4$]
(1842,91)

	C	H
gef.:	21,60	2,33
ber.:	49,49	5,86

Versuch 22: Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2\text{BF}_4$

Ansatz: 0,621 g (0,92 mmol) $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$
0,179 g (0,92 mmol) AgBF_4

0,621 g $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ wurden in 100 ml THF gelöst und unter Rühren mit 0,179 g AgBF_4 in 50 ml THF versetzt. Es fiel sofort ein heller Niederschlag aus, während sich die anfangs blaue Lösung gelb färbte, ohne CO zu entwickeln. Nach 15 Minuten wurde vom Niederschlag (AgBr) abgefrittet und das Filtrat eingeeengt, wodurch eine intensiv gelbe ölige Substanz übrig blieb. Diese wurde mit 100 ml Pentan versetzt. Im Kühlschrank kristallisierten über Nacht gelbe Kristalle aus, welche abgetrennt, getrocknet und als $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2\text{BF}_4$ identifiziert wurden.

Analysen: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{Co}_2\text{F}_4\text{InO}_6$ (815,207)

	C	H
gef.:	17,65	2,19
ber.:	17,66	1,96

Versuch 23: Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Ansatz: 3,00 g (8,8 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 1,97 g (4,0 mmol) $\text{J}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

1,97 g $\text{J}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wurden in 50 ml Benzol gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von 3,00 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 150 ml Benzol getropft. Die sofort einsetzende Gasentwicklung wurde vom Ausscheiden von schwarzem CoJ_2 begleitet, während sich die Lösung intensiv dunkelrot färbte. Nach ca drei Stunden war die CO-Entwicklung kaum noch wahrnehmbar, sodaß die Reaktion abgebrochen wurde. Das CoJ_2 wurde abgefrittet. Nach Einengen des Filtrates im Vakuum wurde der dunkle Rückstand fünfmal mit je 50 ml Pentan extrahiert, um gebildetes $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ abzutrennen. Anschließend wurde einen Tag i.H.V. getrocknet, wobei noch geringe Mengen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sublimierten.

Ausbeute: 1,4 g schwarz-rotes $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$,
 42,6 % bezogen auf eingesetztes $\text{J}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Analysen: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BCo}_3\text{J}_2\text{NO}_{10}$ (822,44)

	C	H	J	N
gef.:	20,45	1,78	30,00	1,55
ber.:	23,35	1,82	30,85	1,70

Versuch 24: Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COAlCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Ansatz: 3,00 g (8,8 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 0,94 g (4,0 mmol) $\text{Cl}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Zu einer Lösung von 0,94 g $\text{Cl}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 50 ml Benzol

wurden bei 60°C unter Rühren 3,00 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 150 ml Benzol langsam zugetropft. Unter Rotfärbung der Lösung und Gasentwicklung war deutlich die Bildung von grünem CoCl_2 sichtbar. Nach ca. drei Stunden wurde das CoCl_2 aus der warmen Lösung abgefrittet und das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt. Der dunkle Rückstand wurde fünfmal mit je 50 ml Pentan extrahiert, und einen Tag i.H.V. getrocknet.

Ausbeute: 2,1 g schwarz-rotes $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CoAlCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$,
80,1 % bezogen auf eingesetztes $\text{Cl}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Analysen: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{AlCl}_2\text{Co}_3\text{NO}_{10}$ (655,714)

	C	H	Cl	N
gef.:	29,49	3,17	11,5	2,36
ber.:	29,28	2,29	10,8	2,14

Versuch 25: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{Br}_3\text{GaN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Ansatz: 3,00 g (8,8 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
1,64 g (4,0 mmol) $\text{Br}_3\text{GaN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

3,00 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 1,64 g $\text{Br}_3\text{GaN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wurden entsprechend Versuch 24 umgesetzt. Im Verlaufe von drei Stunden war eine erheblich schwächere CO-Entwicklung zu erkennen, als es bei den Darstellungen von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBJ}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CoAlCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ der Fall war. So trat auch während eines Tages keine deutlich sichtbare Reaktion ein. Die Farbe der Lösung hatte sich lediglich etwas verdunkelt. Nach Abfritten (kein Rückstand) wurde auf 50 ml eingeeengt, mit 100 ml Pentan versetzt und stehen-

gelassen. Nach zwei Tagen ließen sich dunkle glatte, stäbchenförmige Kristalle isolieren, die sich nach Trocknung i.H.V. IR-spektroskopisch als $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ identifizieren ließen. Die Lösung, die dann bis zur Trockene eingeengt wurde, enthielt nur die Ausgangsverbindungen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Br}_3\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Versuch 26: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Br_3BPPH_3

Ansatz: 3,00 g (8,8 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 2,10 g (4,1 mMol) Br_3BPPH_3

3,00 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 2,10 g Br_3BPPH_3 wurden in 200 ml Benzol unter Rühren bei 60°C zur Reaktion gebracht, die unter CO-Entwicklung und Bildung von grünem CoBr_2 verlief, während sich die Lösung dunkelrot färbte. Nach vier Stunden wurde die warme Lösung vom CoBr_2 abgetrennt und das Filtrat eingeengt. Der schwarze Rückstand wurde fünfmal mit je 50 ml Pentan extrahiert und i.H.V. getrocknet. Die isolierte dunkelrote Substanz erwies sich als luftempfindlich, konnte jedoch nicht als $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBr}_2\text{PPh}_3$ identifiziert werden.

Ausbeute: 1,5 g

Analysen: [berechnet für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBr}_2\text{PPh}_3$] (889,452)

Br

gef.: 21,90

ber.: 17,97

Versuch 27: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{H}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Ansatz: 3,00 g (8,8 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 6,55 g (50 mMol) $\text{H}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Analog der Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ²⁰ wurden 3,00 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 6,55 g $\text{H}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Benzol drei Stunden bei 60°C gerührt. Eine sehr heftige Gasentwicklung trat ein. Bereits nach zwei Stunden war die Lösung farblos geworden, und schwarzer Bodenkörper war zu erkennen. Nach Abbruch der Reaktion wurde abgefrittet. Im völlig farblosen Filtrat zeigte sich nur noch die Anwesenheit von $\text{H}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Der schwarze Rückstand war CO-frei.

Versuch 28: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BBr_3 bei 60°C
[Darstellung von $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$]

Ansatz: 3,00 g (8,8 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 1,00 g (4,0 mMol) BBr_3

3,00 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 100 ml Benzol und 1,00 g BBr_3 in 50 ml Benzol wurden unter langsamem Zutropfen von BBr_3 bei 60°C zur Reaktion gebracht und fünf Stunden gerührt. Unter CO-Entwicklung und Ausscheiden von CoBr_2 färbte sich die Lösung intensiv dunkel rot-violett. Nach Abfritten des grünen CoBr_2 aus der noch warmen Lösung und Abziehen des Benzols im Vakuum, war eine rot-violette Substanz isolierbar, die fünfmal mit je 50 ml Pentan gewaschen und einen Tag i.H.V. getrocknet wurde. Die gegenüber Luftwirkung außergewöhnlich empfindliche

Substanz zeigte die analytische Zusammensetzung $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$.

Ausbeute: 1,1 g $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$, 43,2 % bezogen auf
eingesetztes BBr_3

Analysen: $\text{C}_{18}\text{BCo}_6\text{O}_{18}$ (864,44)

	C	B	Co
gef.:	24,14	1,28	39,40
ber.:	24,87	1,26	40,37

Versuch 29: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit GaBr_3 bei 60°C

Ansatz: 3,00 g (8,8 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
2,70 g (8,7 mMol) GaBr_3

3,00 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 150 ml Benzol wurden unter Rühren mit 2,70 g GaBr_3 bei 60°C umgesetzt. Unter CO-Entwicklung zeigte sich entsprechendes Reaktionsverhalten wie in Versuch 6. Es konnte hellgrünes $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ isoliert werden, das durch Spektrenvergleich mit authentischen Proben charakterisiert wurde.

Ausbeute: 4,2 g $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, 70,5 % bezogen auf
eingesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Versuch 30: Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit BBr_3

Ansatz: 7,60 g (20,3 mMol) $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$
1,87 g (7,46 mMol) BBr_3

Zu 7,60 g $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 100 ml Benzol wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 1,87 g BBr_3 in 50 ml Benzol zugetropft. Unter CO-Entwicklung und rot-braun Färbung war die Bildung von weißem TlBr erkennbar. Nach vier-

stündiger Reaktionszeit wurde das gebildete TiBr abgefrittet, das Filtrat im Vakuum eingeeengt und der Rückstand i.H.V. getrocknet, wobei ein orange-gelber Feststoff sublimierte, der sich IR-spektroskopisch als $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erwies. Im Rückstand war zudem noch $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ nachzuweisen. Eine charakterisierbare Verbindung konnte nicht isoliert werden.

Versuch 31: Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Ansatz: 3,60 g (9,59 mmol) $\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$
 1,05 g (3,0 mmol) $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

1,05 g $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, gelöst in 50 ml Benzol, wurden mit 3,60 g $\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 100 ml Benzol unter Rühren bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die zuerst helle Reaktionslösung färbte sich zusehends dunkelbraun. Nach vier Stunden wurde abgefrittet, auf 50 ml eingeeengt und mit 150 ml Pentan versetzt. Ueber Nacht kristallisierten im Kühlschrank große dunkelrote Kristalle aus, die sich analytisch jedoch als Bor- und Amin-frei erwiesen und IR-spektroskopisch als $\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ identifiziert wurden.

Versuch 32: Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit BBr_3 in Gegenwart von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
[Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$]

Ansatz: 7,60 g (20,3 mmol) $\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$
 2,10 g (6,0 mmol) BBr_3
 0,71 g (7,0 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Zu einer Lösung von 7,60 $\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und 0,71 g $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, wurden langsam 2,10 g BBr_3 in 50 ml Benzol unter Rühren bei Raumtemperatur getropft. Unter leichter CO-Entwicklung färbte sich die Lösung dunkel, während gleichzeitig ein Niederschlag von TiBr ausfiel. Nach dreistündiger Reaktionszeit wurde abgefrittet und die Lösung eingeeengt. Der braun-schwarze Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und i.H.V. getrocknet. Die Verbindung erwies sich analytisch als Brom- frei.

Ausbeute: 1,4 g braun-schwarzes $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$,
16,2 % bezogen auf eingesetztes BBr_3

Analysen: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BCo}_3\text{NO}_9$ (540,60)

	C *	H	B	Br.	Co	N
gef.:	25,60	2,70	1,71	0,30	29,60	2,46
ber.:	33,30	2,77	1,99	0,00	32,70	2,58

Molgewicht: 505 (kryoskopisch in Benzol)

ber.: 540,60

Versuch 33: Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit AlBr_3 in Gegenwart von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Ansatz: 3,00 g (8,8 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
0,51 g (5,0 mMol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
1,33 g (5,0 mMol) AlBr_3

Aus 3,00 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 400 g Natriumamalgam (1 %) wurden ca. 17 mMol $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Aether dargestellt, dieser im Vakuum entfernt und anschließend mit 100 ml

* Bor-Metall-Verbindungen liefern erfahrungsgemäß häufig zu niedrige C-Werte.

Benzol versetzt. Zur farblosen benzolischen $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ -Suspension wurden 0,51 g $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gegeben und anschließend bei Raumtemperatur unter Rühren 1,33 g AlBr_3 in 50 ml Benzol zugetropft. Unter langsamer CO-Entwicklung ergab sich nach fünfstündiger Reaktionszeit ein Farbumschlag nach dunkelrot. Nach Abbruch der Reaktion wurde zur Entfernung des gebildeten NaBr und nicht umgesetztem $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ abgefritten. Nach Einengen des Filtrates wurde ein dunkler Rückstand isoliert, der mehrere Male mit Pentan gewaschen und anschließend i.H.V. getrocknet wurde. Die luftempfindliche Substanz zeigte ein dem $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ aus Versuch 32 identisches IR-Spektrum, was die Existenz von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nahelegt. Wegen der Empfindlichkeit waren keine Analysen zu erhalten.

Ausbeute: 0,8 g $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 8 % bezogen auf eingesetztes $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$

Versuch 34: Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit BJ_3 in Gegenwart von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Ansatz: ca. 18 mmol $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$
2,00 g (5,1 mmol) BJ_3
0,51 g (5,0 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Analog zu den Versuchen 32 und 33 wurde eine ca. 18 mmol $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ enthaltende benzolische Suspension mit 0,51 g $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ versetzt und 2,00 g BJ_3 in 50 ml Benzol langsam zugetropft. Nach Abfritten vom gebildeten NaJ und unumgesetztem $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ wurde die violette Lösung bis zur Trockene eingeengt. Im Rückstand ließ sich kein

$(\text{CO})_5\text{Co}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nachweisen.

Versuch 35: Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit InBr_3 in Gegenwart von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Amsatz: 3,40 g (9,1 mMol) $\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$
 0,40 g (4,0 mMol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
 1,06 g (2,98 mMol) InBr_3

3,40 g $\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ wurden zusammen mit 0,40 g $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 150 ml Benzol gelöst. Danach wurden 1,06 g InBr_3 in 50 ml THF zugeotropft. Man beobachtete sofortige Bildung eines farblosen Niederschlages (TiBr) ohne Gasentwicklung. Nach einstündiger Reaktionszeit wurde vom TiBr abgefrittet, das rote Filtrat eingeeengt und eine dunkelrote Substanz isoliert, die sich durch IR-Spektrenvergleich als $[\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3]$ identifizieren ließ.

Versuch 36: UV-Bestrahlung von $[\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3]$ in Benzol und Pentan

Ansatz: 1,33 g (2,1 mMol) $[\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3]$
 200 ml Benzol bzw. 200 ml Pentan

1,33 g $[\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3]$ wurden in 200 ml Benzol (Pentan) gelöst und in einer Zwangsumlaufapparatur einen Tag bestrahlt. Die Lösung färbte sich zusehends dunkelrot. Nach Abziehen des jeweiligen Lösungsmittels ließ sich jedoch nur der Ausgangskomplex zurückgewinnen.

Versuch 37: UV-Bestrahlung von $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ in Benzol
in Gegenwart von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Ansatz: 1,57 g (2,5 mMol) $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$
0,25 g (2,5 mMol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Analog zu Versuch 36 wurde $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ in Gegenwart
von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bestrahlt. Auch hier wurde nach eintägiger
Reaktionszeit nur Ausgangsverbindung zurückerhalten.

Versuch 38: Thermolyse von $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ in Benzol

Ansatz: 1,76 g (2,8 mMol) $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$
100 ml Benzol

1,76 g $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ wurden in 100 ml Benzol gelöst und
drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die zuerst rote
Lösung färbte sich zunehmend dunkelrot, anschließend
grün, wobei ein schwarzer Feststoff ausfiel. IR-spektro-
skopisch ergab sich kein Hinweis auf eine Verbindung
 $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{In}$.

Versuch 39: Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ mit AlBr_3

Ansatz: 3,90 g (3,54 mMol) $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$
0,95 g (3,54 mMol) AlBr_3

Zu einer Lösung von 3,90 g $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ in 150 ml
Benzol wurde unter Rühren 0,95 g AlBr_3 in 50 ml Benzol
bei Raumtemperatur zugetropft. Während der vierstündigen
Reaktionszeit blieb die Lösung klar. Auch durch anschlie-
ßendes Rühren bei 60°C fand keine sichtbare Reaktion statt,

und nach Aufarbeiten war nur Ausgangskomplex erhältlich.

Bei keinem der beschriebenen Produkte wurden Versuch zur Maximierung der Ausbeuten vorgenommen.

VII. Leitfähigkeitsmessungen

Zu den Leitfähigkeitsmessungen wurden zuerst die Blindleitwerte von Acetonitril und Tetrahydrofuran ermittelt. Dazu wurde ein 100 ml Kolben mit dem jeweiligen Lösungsmittel gefüllt und mit Hilfe einer Kapillare Stickstoff eingeleitet.

Blindleitwert Acetonitril: $7,4 \mu\text{S}$

Blindleitwert THF: $0,2 \mu\text{S}$

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden an Lösungen von bekanntem Gehalt der betreffenden Substanz vorgenommen.

Apparatekonstante: $0,88 \text{ cm}^{-1}$

Versuch 40: Leitfähigkeitsmessung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ in Acetonitril

Einwaage: $0,085 \text{ g InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6 =$
 $0,00118 \text{ m-Lösung}$

Blindleitwert Acetonitril: $7,4 \mu\text{S}$

Meßwert: $232,0 \mu\text{S}$

Differenz: $224,6 \mu\text{S}$

Für eine 10^{-3} m-Lösung ergibt sich eine Leitfähigkeit von $190,33 \mu\text{S}$, was einer Äquivalentleitfähigkeit von $167,2 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ entspricht.

Versuch 41: Leitfähigkeitsmessung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$
in Acetonitril

Einwaage:	0,13 g $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ = 0,0016 m-Lösung
Blindleitwert Acetonitril:	7,4 μS
Meßwert:	<u>291,0 μS</u>
Differenz:	283,6 μS

Für eine 10^{-3} m-Lösung ergibt sich eine Leitfähigkeit von 177,3 μS , was einer Äquivalentleitfähigkeit von 156,0 $\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ entspricht.

Versuch 42: Leitfähigkeitsmessung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$
in Tetrahydrofuran

Einwaage:	0,1123 g $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ = 0,00139 m-Lösung
Blindleitwert THF:	0,2 μS
Meßwert:	<u>10,0 μS</u>
Differenz:	9,8 μS

Für eine 10^{-3} m-Lösung ergibt sich eine Leitfähigkeit von 7,0 μS , was einer Äquivalentleitfähigkeit von 6,2 $\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ entspricht.

VIII. Magnetische Messungen

1. Allgemeines

Zu den Magnetmessungen wurden die Substanzen

$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ und $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$

in ein Proberöhrchen mit Hilfe einer geeigneten Apparatur unter Stickstoff abgefüllt*. Dabei ist auf eine möglichst homogene Dichte geachtet worden, was dadurch erreicht wurde, daß jeweils nur wenige Millimeter Substanzhöhe in das Röhrchen gefüllt und mit einem Stopfer festgestampft wurde.

* vergl. B. Stutte, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg (1971) und
G. Etzrodt, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg (1974)

2. Meßdaten

2.1. $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$; $m = 1,9268 \text{ g}$; $l = 15,545 \text{ cm}$

Tab. 12: Meßdaten von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$

T[K] \ I[A]	7,98	7,0	6,0	4,995	3,97	3,52
283	64,527	53,148	40,965	28,95	18,287	14,443
	64,518	53,145	40,962	28,952	18,285	14,448
	64,488	53,103	40,965	28,950	18,265	14,440
	64,482	53,090				
Mittelwert	64,504	53,122	40,963	28,951	18,277	14,444
233	79,92		50,398	35,410	22,720	
	79,93		50,37	35,420	22,735	
Mittelwert	79,925		50,384	35,415	22,728	
199			59,47	41,89	26,59	
			59,495	41,93	26,64	
			59,49			
			59,50			
Mittelwert			59,489	41,91	26,615	
163			72,56	50,94	32,585	
			72,59	50,96	32,57	
Mittelwert			72,575	50,95	32,578	
139			85,67	60,28	38,485	
			85,56	60,30	38,525	
Mittelwert			85,615	60,29	38,505	
111			I=5,55	75,20	48,01	
			92,35	75,53	48,19	
			92,85	75,33	47,93	
				75,31	48,08	
Mittelwert			92,60	75,34	48,053	
81				I=4,55		
				84,18	64,64	
				84,85	64,87	

Tab. 12: Fortsetzung

$T[K]$ \ $I[A]$	4,995	3,97
	84,31	64,52
	84,95	64,93
Mittelwert	84,573	64,74

2.2. $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$; $m = 0,6315 \text{ g}$; $l = 15,25 \text{ cm}$

Tab. 13: Meßdaten von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$

$T[K]$ \ $I[A]$	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	Nullpunkts- korrektur
290	4,148	6,484	9,22	12,05	14,60	-0,03
	4,15	6,498	9,20	12,055	14,618	-0,02
	4,152	6,496	9,24	12,074	14,637	
	4,153	6,507	9,215	12,072	14,628	
Mittelwert	4,153	6,501	9,227	12,073	14,633	
261	4,742	7,405	10,51	13,75	16,72	+0,10
	4,797	7,44	10,55	13,81	16,70	+0,115
	4,776	7,44	10,547	13,79	16,582	+0,01
	4,695	7,38	10,47	13,65	16,62	
	4,742	7,380	10,46	13,675	16,585	
	4,776	7,41	10,49	13,71	16,575	
	4,695	7,378	10,465	13,642		
Mittelwert	4,737	7,389	10,471	13,675	16,593	
233	5,348	8,365	11,905	15,585	18,865	-0,005
	5,38	8,43	11,97	15,65	18,94	+0,06
	5,365	8,36	11,955	15,63	18,92	+0,01
	5,36	8,40	11,93	15,59	18,88	
	5,365	8,36	11,95	15,62	18,91	
Mittelwert	5,357	8,375	11,925	15,598	18,885	
203	6,205	9,71	13,82	18,14	21,83	+0,02
	6,22	9,72	13,8	18,04	21,86	+0,005
	6,22	9,745	13,82	18,07	21,89	+0,05

Tab. 13: Fortsetzung

$T[K]$ \ $I[A]$	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	Nullpunkts- korrektur
	6,20	9,70	13,8~	18,12	21,81	
	6,22	9,72	13,80	18,04	21,86	
	6,21	9,72	13,80	18,06	21,84	
Mittelwert	6,22	9,72	13,80	18,07	21,84	
173	7,24	11,335	16,12	21,11	25,595	-0,03
	7,30	11,41	16,12	21,11	25,63	+0,06
	7,42	11,55	16,31	21,30	25,78	+0,02
	7,25	11,35	16,14	21,135	25,625	
	7,30	11,41	16,12	21,11	25,57	
	7,20	11,33	16,09	21,08	25,56	
Mittelwert	7,30	11,36	16,12	21,11	25,58	
143	8,76	13,67	19,37	25,38	30,73	+0,08
	8,69	13,60	19,31	25,30	30,67	-0,01
	8,69	13,62	19,32	25,28	30,59	-0,02
Mittelwert	8,69	13,61	19,32	25,30	30,64	
113	10,69	16,74	23,93	31,28	37,85	+0,08
	10,72	16,78	23,79	31,09	37,62	-0,12
	10,71	16,76	23,82	31,17	37,76	
	10,75	16,82				-0,01
Mittelwert	10,73	16,82	23,83	31,17	37,76	
81	13,84	21,63	30,64	40,18	48,68	+0,11
	13,75	21,54	30,66	40,14	48,62	+0,05
	13,74	21,52	30,63	40,11	48,58	+0,03
	13,76	21,53	30,54	40,05	48,59	+0,04
Mittelwert	13,75	21,54	30,65	40,14	48,62	

2.3. $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$; $m = 0,5077 \text{ g}$; $l = 14,315 \text{ cm}$

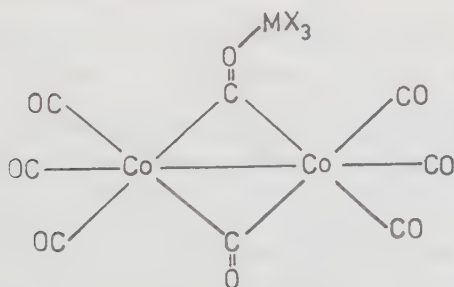
Tab. 14: Meßdaten von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPE})_2$

$T[\text{K}] \backslash I[\text{A}]$	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	Nullpunkts- korrektur
298	3,44	4,50	5,44	6,221	6,80	
	3,43	4,50	5,44	6,22	6,80	-0,01
	3,43	4,49	5,44	6,23	6,80	-0,01
Mittelwert	3,44	4,5	5,44	6,22	6,80	
233	3,86	5,11	6,24	7,21	7,93	-0,01
	3,89	5,12	6,265	7,20	7,935	-0,02
	3,88	5,10	6,24	7,20	7,95	-0,01
Mittelwert	3,88	5,11	6,25	7,21	7,94	
192	4,24	5,63	6,91	8,02	8,90	+0,02
	4,25	5,64	6,91	8,03	8,91	+0,01
	4,26	5,64	6,93	8,03	8,90	+0,02
Mittelwert	4,25	5,64	6,90	8,01	8,89	
153	4,65	6,19	7,67	8,99	10,06	+0,01
	4,70	6,25	7,75	9,10	10,15	+0,05
	4,69	6,24	7,72	9,04	10,08	+0,01
Mittelwert	4,67	6,21	7,69	9,01	10,06	
112	5,31	7,13	8,94	10,58	11,91	
	5,33	7,14	8,94	10,59	11,92	+0,01
	5,30	7,13	8,94	10,60	11,97	+0,05
Mittelwert	5,31	7,14	8,94	10,58	11,92	
81	6,01	8,19	10,38	12,43	14,05	+0,01
	6,02	8,17	10,37	12,40	14,03	+0,01
	6,01	8,15	10,39	12,42	14,18	+0,05
Mittelwert	6,01	8,18	10,37	12,41	14,03	

E. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Reaktionen von Dikobaltoktacobonyl und Kobaltcarbonylat mit Halogeniden der Elemente Bor, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium. Bei den Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit MX_3 (M = Element der III. Hauptgruppe, X = Halogen) wird zwischen Umsetzungen bei Raumtemperatur und solchen bei erhöhter Temperatur unterschieden.

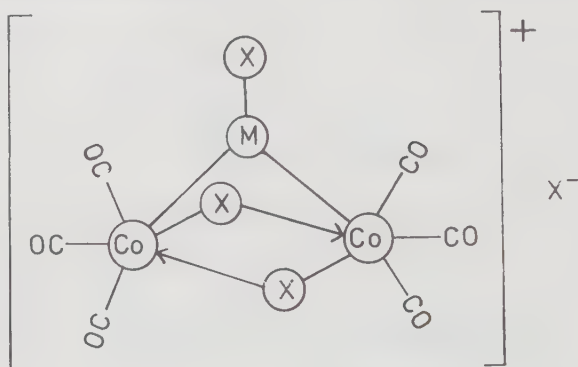
Raumtemperaturumsetzungen von Dikobaltoktacobonyl mit Bor- und Aluminiumhalogeniden ergeben, daß sich stets Addukte der allgemeinen Form $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{MX}_3$ bilden, wobei eine brückenfunktionelle Carbonylgruppe des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die Lewis-Säure MX_3 addiert:



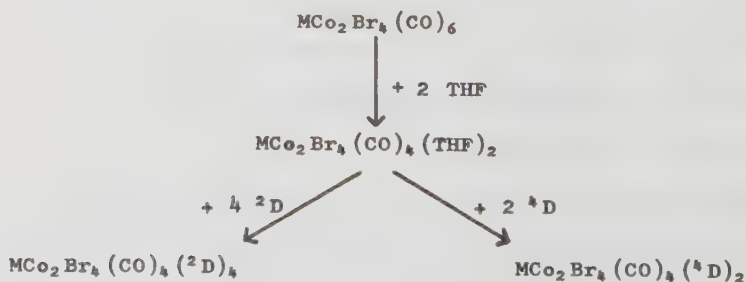
Im Falle von $\text{M} = \text{B}$ können diese Addukte allerdings nur in Lösung ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, während die homologen Aluminiumkomplexe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) isolierbar und stabil sind.

Im Gegensatz zu BX_3 und AlX_3 bilden die Halogenide von Gallium und Indium mit Dikobaltoktacobonyl keine Addukte $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}\cdot\text{MX}_3$, sondern Komplexe vom Typ $\text{MCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$), deren Aufbau als ionisch erkannt wurde.

Leitfähigkeitsmessungen, Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten sowie das chemische Verhalten legen folgende Struktur nahe:

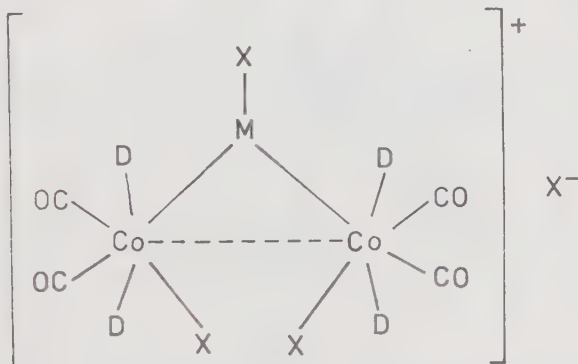


Der Grund für das unterschiedliche Verhalten von BX_3 und AlX_3 einerseits, GaX_3 und InX_3 andererseits, dürfte in der erhöhten Tendenz von Gallium und Indium zu suchen sein, in die Oxidationsstufe +1 überzugehen. So kommt es bevorzugt zu Redoxreaktionen. Von $GaCo_2Br_4(CO)_6$ und $InCo_2Br_4(CO)_6$ läßt sich durch Reaktion mit Lewis-Basen eine Reihe von Derivaten herstellen:



($^2D = PPh_3, PCy_3, H_2O$; $^4D = TPE$)

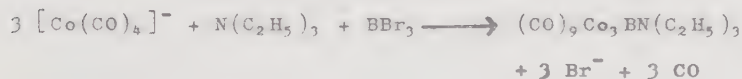
Während für $\text{MCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ dasselbe Strukturprinzip wie für die Ausgangsverbindung $\text{MCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ angenommen wird, legen magnetische Messungen für $\text{MCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(^2\text{D})_4$ und $\text{MCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(^4\text{D})_2$ die Existenz von Co-Co-Bindungen nahe.



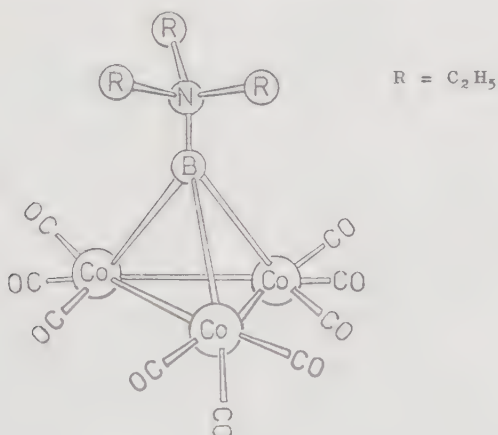
TlCl_3 führt bei der Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nicht zur analogen Thalliumverbindung $\text{TlCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, sondern liefert unter gleichen Bedingungen nur CoCl_2 .

Die Reihe der bekannten und von uns früher beschriebenen Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Cluster-Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{B}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ und $\text{M} = \text{Al}$; $\text{X} = \text{Br}$) konnte durch die Glieder $\text{M} = \text{B}$; $\text{X} = \text{J}$ und $\text{M} = \text{Al}$; $\text{X} = \text{Cl}$ vervollständigt werden. Der formulierte Strukturvorschlag wird durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ unterstützt.

Tetracarbonylkobaltat $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, durchgeführt, in dem das basische Zentrum das Kobaltatom darstellt. Nach



gelang so die Synthese des ersten Clustersystems, in welchem der Kohlenstoff durch das Element Bor ersetzt ist.



Aluminium und Gallium enthaltende Clustersysteme wurden bereits beschrieben. Im Gegensatz zu den ersten drei Elementen der III. Hauptgruppe bilden Indium und Thallium nur Komplexe des Typs $\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$, mit drei isolierten $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen.

F. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) E.W. Abel und F.G.A. Stone, Quart. Rev. 24, 498 (1970)
- (2) P. Chini, Pure appl. Chem. 23, 489 (1970)
- (3) E.W. Abel und F.G.A. Stone, Quart. Rev. 23, 325 (1969)
- (4) P. Penfold, in: J.D. Dunitz und J.A. Ibers (Hrsg.):
Perspektives in Structural Chemistry, Vol. II -
New York: Willey 1968, S. 71
- (5) P. Chini, Inorg. Chim. Acta Rev. 2, 31 (1968)
- (6) F.A. Cotton, Quart. Rev. 20, 389 (1966)
- (7) R.D. Johnston, Advances inorg. Chem. Radiochem.
13, 471 (1970)
- (8) R. Markby, J. Wender, R.A. Friedel, F.A. Cotton und
H.W. Sternberg, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6529 (1958)
- (9) L. Marko, G. Bor, E. Klumpp, B. Marko und G. Almasy,
Chem. Ber. 96, 955 (1963)
- (10) E. Klumpp, G. Bor und L. Marko, Chem. Ber. 100,
1451 (1967)
- (11) D.L. Stevenson, V.R. Magnuson und L.F. Dahl,
J. Amer. Chem. Soc. 89, 3727 (1967)
- (12) E.W. Abel und B.C. Crosse, Organometal. Chem. Rev.
2, 443 (1967)
- (13) K.E. Schwarzhans und H. Steiger, Angew. Chem. 84
587 (1972)
- (14) K.E. Schwarzhans, W. Kalbfus und J. Kiefer,
Z. Naturforsch. 28b, 503 (1973)

- (15) C.E. Strouse und L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6032 (1971)
- (16) C.E. Strouse und L.F. Dahl, 15 ACS National Meeting, Minneapolis, Abstracts of Papers, INOR 180 (1969)
- (17) R. Ball, M.J. Benetti, E.H. Brooks, W.A.G. Graham, J. Hoyano und S.M. Illingworth, Chem. Commun., 592 (1970)
- (18) A. Vizi-Orosz, G. Palyi und L. Marko, J. Organometal. Chem. 60, C 25 (1973)
- (19) C.D. Mann, A.L. Clealand, S.A. Fieldhouse, B.H. Freeland und R.J. O'Brien, J. Organometal. Chem. 24, C 61 (1971)
- (20) F. Klanberg, W.B. Askeu und L.J. Guggenberger, Inorg. Chem. 7, 2265 (1968)
- (21) S.A. Fieldhouse, A.J. Clealand, B.H. Freeland, C.D.M. Mann und R.J. O'Brien, J. Chem. Soc. A 1971, 2536
- (22) G. Schmid und V. Bätzel, J. Organometal. Chem. 46, 149 (1972)
- (23) G. Palyi, F. Piacenti und L. Marko, Inorg. Chim. Acta Rev. 4, 109 (1970)
- (24) F. Calderazzo, R. Ercoli und G. Natta, in I. Wender, P. Pino, Organic Synthesis via Metal-Carbonyls, Bd. 1 New York-London-Sydney 1968, 1-272, 251-3
- (25) R.D. Johnston, Advances Inorg. Chem. Radiochem. 13, 471-533, 481-6 (1970)

- (26) B.R. Penfold und B.H. Robinson, Acc. Chem. Res. 6, 73-80 (1973)
- (27) G. Bor, L. Marko und B. Marko, Chem. Ber. 95, 333 (1962)
- (28) R. Ercoli, E. Santambrogio und G. Tettamanti Casa-grande, Chim. Ind. (Milan) 44, 1344 (1962)
- (29) R.J. Dellaca, B.R. Penfold, B.H. Robinson, W.T. Robinson und J.L. Spencer, Inorg. Chem. 9, 2197 (1970)
- (30) A.D. Beveridge und H.C. Clark, J. Organometal. Chem. 11, 601 (1968)
- (31) A.D. Beveridge und H.C. Clark, Inorg. Nucl. Chem. Letters 2, 209 (1967)
- (32) T.W. Matheson, B.H. Robinson und W.S. Tham, J. Chem. Soc. A 1971, 1457
- (33) R. Ercoli, Chim. Ind. (Milan) 44, 565 (1962)
- (34) G. Bor, Proc. Synp. Coord. Chem. Tihany, Ung. 361 (1964), Pub. Budapest (1965), C.A. 65, 1593 (1966)
- (35) D. Seyferth, R.J. Spohn und J.E. Hallgren, J. Organometal. Chem. 28, C 34 (1971)
- (36) G. Palyi, F. Piacenti, M. Bianchi und E. Benedetti, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 66, 127 (1970)
C.A. 74 Nr. 31846 (1971)
- (37) U. Krüerke und W. Hübel, Chem. Ind. (London), 1264 (1960)

- (38) P.J. Kim und N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Japan 41, 1184 (1968)
- (39) J.E. Hallgren, C.S. Eschbach und D. Seyferth, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2547 (1972)
- (40) D. Seyferth und G.H. Williams, J. Organometal. Chem. 38, C 11- C 14 (1972)
- (41) Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 6, Teil III, S. 152-167 (dort weitere Literaturzitate)
- (42) D. Seyferth, J.E. Hallgren und P.L.K. Hung, J. Organometal. Chem. 50, 265 (1973)
- (43) W.T. Dent, L.A. Duncanson, R.G. Guy, H.W.B. Reed und B.L. Shaw, Proc. Chem. Soc. (1961), 169
- (44) P.W. Sutton und L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 89, 261 (1967)
- (45) B.H. Robinson und W.S. Tham, J. Chem. Soc. (London) A 1968, 1784
- (46) G.G. Sumner, H.P. Klug und L.E. Alexander, Acta Crystallogr. 17, 732 (1964)
- (47) Cf. 'Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions', Special Publication No 11, The Chemical Society London, 1958 p.S. 4
- (48) F.A. Cotton und T.A. Haas, Inorg. Chem. 2, 10 (1964)
- (49) J.K. Ruff, R.P. White und L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2159 (1971)

- (50) C.H. Wei und L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3960 (1968)
- (51) H. Vahrenkamp, V.A. Uchtman und L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3272 (1968)
- (52) G. Bor, B. Marko und L. Marko, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 27, 395 (1961)
- (53) G. Bor, B. Marko und L. Marko, Chem. Ber. 95, 333 (1962)
- (54) W.T. Dent, L.A. Duncanson, R.G. Guy, H.W.B. Reed und B.L. Shaw, Proc. Chem. Soc. (London) (1961) 169
- (55) M.J. Mays und R.N.F. Simpson, J. Chem. Soc. (London) A 1968, 1444
- (56) B.K. Nicholson, B.H. Robinson und J. Simpson, J. Organometal. Chem. 66, C 3 (1974)
- (57) G. Schmid und B. Stutte, J. Organometal. Chem. 27, 375 (1972)
- (58) V. Bätzel, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg (1972)
- (59) E. Klumpp, G. Bor und L. Marko, J. Organometal. Chem. 11, 207 (1968)
- (60) E. Sappa, O. Gambino und G. Cetini, J. Organometal. Chem. 25, 375 (1972)
- (61) W. Hieber und J. Gruber, Z. anorg. allg. Chem. 296, 91 (1958)

- (62) P.J. Pollick, Diss. Ohio State Univ., Columbus, Ohio (1968) 1-318, nach Diss. Abstr. Intern. B 30, 2591 (1969)
- (63) L.F. Dahl in: M. Cais, Proc. 11th. Intern. Conf. Coord. Chem. Haifa - Jerusalem, 244 (1968)
- (64) C.E. Strouse, Diss. Univ. of Wisconsin, Madison, 1-158 (1969)
- (65) D.L. Stevenson, V.R. Magnuson und L.F. Dahl, J. Amer. Chem Soc. 89, 3727-32 (1967), Fußnote 3731
- (66) C.H. Wei und L.F. Dahl, Inorg. Chem. 6, 1229 (1967)
- (67) D.L. Stevenson, C.H. Wei und L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6027 (1971)
- (68) S.A. Khattab, L. Marko, G. Bor und B. Marko, J. Organometal. Chem 1, 373 (1964)
- (69) K. Burger, L. Korecz und G. Bor, C.A. 70, Nr 24401 (1969)
- (70) S.F.A. Kettle und J.A. Khan, Proc. Chem. Soc. (1962) 82
- (71) S.F.A. Kettle und J.A. Khan, J. Organometal. Chem. 5, 588 (1966)
- (72) S.D. Ibewke und M.F. Newland, Chem. Commun. 114 (1965)
- (73) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Nucl. Chem. Letters 2, 179 (1966)
- (74) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 5 2222 (1966)

- (75) B.H. Robinson und W.S. Tham, J. Organometal. Chem. 16, P 45 (1969)
- (76) B.H. Robinson, J. Spencer und R. Hodges, Chem. Commun. (1968) 1480
- (77) B.R. Penfold, R.J. Dellaca und W.T. Robinson, Am. Cryst. Assoc. Winter-Meeting, Seattle, Washington (1969), Abstr. S 77
- (78) R.J. Dellaca, B.R. Penfold, B.H. Robinson, W.T. Robinson und J.L. Spencer, Inorg. Chem. 9, 2204 (1970)
- (79) P.A. Elder und B.H. Robinson, J. Organometal. Chem. 36, C 45 (1972)
- (80) G. Allegra und S. Valle, Acta Cryst. B 25, 107 (1969)
- (81) S.A. Fieldouse, B.H. Freeland, C.D.M. Mann und R.J. O'Brien, Chem. Commun. (1970) 181
- (82) D. Seyferth, J.E. Hallgren und C.S. Eschbach, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1730 (1974)
- (83) M.D. Brice, B.R. Penfold, W.T. Robinson und S.R. Taylor, Inorg. Chem. 9, 362 (1970)
- (84) J.P. Crow und W.R. Cullen, Inorg. Chem. 10, 2165 (1971)
- (85) F.W. Einstein und R. Jones, J. Chem. Soc. A 1971, 3359
- (86) F.W. Einstein und R. Jones, Inorg. Chem. 11, 395 (1972)
- (87) B.H. Robinson und J.L. Spencer, J. Chem. Soc. A 1971, 2045

- (88) D. Seyferth, J.E. Hallgren, R.J. Spohn,
G.H. Williams, M.O. Nestle und P.L. Hung,
J. Organometal. Chem. 65, 99 (1974)
- (89) D. Seyferth, J.E. Hallgren und R.J. Spohn,
J. Organometal. Chem. 23, C 55 (1970)
- (90) D. Seyferth und J.E. Hallgren, J. Organometal.
Chem. 49, C 41 (1973)
- (91) G. Palyi, F. Baumgartner und J. Czajlik,
J. Organometal. Chem 49, C 85 (1973)
- (92) R. Dolby und B.H. Robinson, J. Chem. Soc.
Dalton Trans. (1973) 17, 1794
- (93) R. Dolby und B.H. Robinson, Chem. Commun. (1970)
1058
- (94) P. Chini und R. Ercoli, Gazz. Chim. Ital. 88,
1170 (1958)
- (95) C.A. Vol. 53, 21754g (1959)
- (96) N.J. Nelson, N.E. Kime und D.F. Shriver,
J. Amer. Chem. Soc. 91, 5173 (1969)
- (97) D.F. Shriver und Sr.A. Alich, Coord. Chem. Rev. 8,
15 (1972)
- (98) J.C. Kotz und C.D. Turnipseed, Chem. Commun. (1970)
41
- (99) J.M. Burlitch und R.B. Petersen, J. Organometal.
Chem. 24, C 65 (1970)
- (100) R.B. Petersen, J.J. Stezowski, C. Wau, J.M. Burlitch
und R.E. Hughes, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3532 (1971)

- (101) D.F. Shriver, Chem. in Brit. 8, 419 (1972)
- (102) J.S. Kristoff, N.J. Nelson und D.F. Shriver,
J. Organometal. Chem. 49, C 82 (1973)
- (103) J.S. Kristoff und D.F. Shriver, Inorg. Chem. 13,
499 (1974)
- (104) G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt und R. Pfeil,
(im Druck) J. Organometal. Chem.
- (105) E. Klumpp, L. Marko und G. Bor, Chem. Ber. 97,
926 (1964)
- (106) G. Herzberg, Molecular Spektra and Molecular
Structure, 473 (1950)
- (107) E. Miescher, Helv. Phys. Acta 8, 587 (1935)
- (108) D. Maeder, Helv. Phys. Acta 16, 503 (1943)
- (109) K. Niedenzu und J.W. Dawson, Boron-Nitrogen
Compounds (1965)
- (110) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektro-
skopie in der Anorganischen Chemie (1966) 111
- (111) K. Nakamoto, Infrared Spektra of Inorganic and
Coordination Compounds (1963)
- (112) S. Pinchas, Infrared Spektra of Labelled
Compounds (1971)
- (113) A. Meller, Organometal. Chem. Rev. 2, 1-56 (1967)
- (114) L.J. Bellamy, Ultrarotspektrum und Chemische
Konstitution, Darmstadt (1966)
- (115) H. Volkmann, Handbuch der Infrarot-Spektroskopie,
Verlag Chemie (1972)

- (116) L.M. Haines und M.H.B. Stiddard, *Advances Inorg. Chem. Radiochem.* 12, 53 (1969)
- (117) R.L. Amster und R.C. Taylor, *Spectrochim. Acta* 20, 1487 (1964)
- (118) The Sadtler Standard Spectra: Nuclear Magnetic Resonance, published by: Sadtler Research Laboratories
- (119) B.L. Booth, R.N. Haszeldine, P.R. Mitchel und J.J. Cox, *J. Chem. Soc. (London)* A 1969, 691
- (120) B.F.G. Johnson, R.D. Johnston und J. Lewis, *J. Chem. Soc.* A 1968, 2865
- (121) A. Sirigu, M. Bianchi und E. Benedetti, *Chem. Commun.* (1969) 596
- (122) E.H. Braye, L.F. Dahl, W. Hubel und D.L. Wampler, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 4633 (1962)
- (123) V.G. Albano, P. Chini, S. Martinengo, M. Sansoni und D. Strumbolo, *Chem. Commun.* (1974) 299
- (124) G. Schmid, Dissertation Ludwig-Maximilians Universität München (1965)
- (125) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.* 6, 981 (1967)
- (126) M. Bigorgne und A. Quintin, *Compt. Rend. C* 264, 2055 (1967)
- (127) W.R. Robinson und D.P. Schussler, *Inorg. Chem.* 12, 848 (1973)

- (128) W. Hieber und U. Teller, Z. Anorg. Chem. 249
43 (1942)
- (129) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 5,
1586 (1966)
- (130) The Goveenors of the Universiti of Toronto
R.J.O' Brien und J.E. Guillet (F.P. 1549337
(1967/68) 1/10; C.A. 71 (1969) Nr. 124677]
- (131) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Nucl.
Chem. Letters 2, 179 (1966)
- (132) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 5,
2222 (1966)
- (133) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 7,
771 (1968)
- (134) Landolt-Börnstein I, 4. Teil, 519
- (135) W.R. Busing und H.A. Levy, Acta Crystallogr.
[Copenhagen] 10, 180 (1957)
- (136) D.T. Cromer und D. Libermann, J. Chem. Physics,
53, 1891 (1970)
- (137) H. Stout und L. Jensen, X-Ray Structure Deter-
mination, P. 450, Mc Millan co., London (1968)
- (138) D.T. Cromer und I.B. Mann, Acta Crystallogr.
[Copenhagen] A 24, 321 (1969)
- (139) H. Hess, Acta Crystallogr. [Copenhagen] B 25,
2338 (1969)

- (140) O. Glemser, B. Krebs, J. Wegener und E. Kindler,
Angew. Chem. 81, 568 (1969)
- (141) U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem., 382, 110 (1971)
- (142) J.J. Lingane, Analyt. Chemie 214, 114 (1965)
- (143) H. Nöth und H. Beyer, Chem. Ber. 93, 928 (1960)
- (144) Th. Renner, Angew. Chem. 69, 478 (1957)
- (145) W. Gerrard, M.F. Lappert und C.A. Pearce,
J. Chem. Soc. [London] (1957), 381
- (146) E. Wiberg und A. May, Z. f. Naturforsch. 10b
234 (1955)
- (147) J. Chatt und F.A. Hart, J. Chem. Soc. [London]
(1960), 1378
- (148) S.E. Pederson, W.R. Robinson und D.P. Schuster,
J. Organometal. Chem. 43, C 44 (1972)
- (149) A.P. Hagen und A.G. Mac Diarmid, Inorg. Nucl.
Chem. Letters 6, 345 (1970)
- (150) H.L. Conder und W.R. Robinson, Inorg. Chem.
Vol II. No 7, 1572 (1972)

Herrn Prof. Dr. U. Müller danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenstrukturuntersuchung

Mein Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Fischer, Försterling, R.W. Hoffmann, Kirmse, Klamberg, Kuhn, Lorberth, Mahr, Müller, Nöth, Pfeil, Reichardt, Reinen, Schmid, Schweig, Stork, Walcher.

Lebenslauf

Am 5. Juli 1945 wurde ich als Sohn des Kaufmanns
Helmut Bätzel und seiner Ehefrau Edith, geb. Knierim,
in Eschwege geboren.

1952 - 1956	Besuch der Volksschule in Treysa
1956 - 1960	Besuch des Gymnasiums Melanchthon- -Schule Steinatal, Krs. Ziegenhain
1960 - 1965	Besuch des Gymnasiums Schwalm-Schule in Treysa
1965 - 1967	Ableistung des Wehrdienstes
Ss 1967	Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universität Marburg
6. Feb. 1970	Diplomchemiker-Vorprüfung
12. Juni 1970	Heirat mit der Lehrerin Helga Rockensüss
14. Okt. 1971	Diplomchemiker-Hauptprüfung
Nov. 1971 -	
März 1972	Durchführung der Diplomarbeit unter Lei- tung von Herrn Prof. Dr. G. Schmid
30. März 1972	Aushändigung der Diplom-Urkunde
April 1972 -	
Nov. 1974	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Schmid

